CHEMICAL LIBRARY
NOV 17 1925

1925. No. 1 u. 2.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, TH. CURTIUS,
A. DARAPSKY, K. ELBS, O. FISCHER,
F. FOERSTER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
PROF. DR. R. RASSOW, LEIPZIG.

NEUE FOLGE, BAND 111.

ERSTES UND ZWEITES HEFT

LEIPZIG.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
SALOMONSTRASSE 13b.

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.50, für das Ausland Rm. 1.—

Inhalt.

Seite

Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.

Gustav Heller: Zur Kenntnis der Tautomeriecrscheinungen bei heterocyclischen Verbindungen 1

P. Petrenko-Kritschenko: Über das Gesetz der Periodizität und die Theorie der cyclischen ungesättigten Verbindungen 23

Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.

Gustav Heller: Chinazolone aus acylierten o-Aminobenzhydraziden 36

Mitteilung aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt.

H. Finger und R. Gaul: Über die Einwirkung von Cyankohlensäuremethylester auf Organomagnesiumverbindungen 54

Mitteilung aus dem Chemischen Staatsinstitut Hamburg, Universität.

Hans Schmalfuß und Hans Werner: Qualitativer Nachweis des Sauerstoffs. Ein Beitrag zur Prüfstreifenmethodik 62

Gen (chem lib)
Hann

Inhalt

zu Band 111.

(Neue Folge.)

Erstes und zweites Heft.

(Oktober 1925.)

Seite

Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.

Gustav Heller: Zur Kenntnis der Tautomerieerscheinungen bei heterocyclischen Verbindungen. (Nach Versuchen von Arnold Buchwaldt, Rudolph Fuchs, Werner Kleinicke und Johannes Kloss) . . . 1

P. Petrenko-Kritschenko: Über das Gesetz der Periodizität und die Theorie der cyclischen ungesättigten Verbindungen 23

Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.

Gustav Heller: Chinazolone aus acylierten o-Aminobenzhydraziden. (Nach Versuchen von Ernst Göring, Johannes Kloss und Willi Köhler) 36

Mitteilung aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt.

H. Finger und R. Gaul: Über die Einwirkung von Cyankohlensäuremethylester auf Organomagnesiumverbindungen 54

Mitteilung aus dem Chemischen Staatsinstitut Hamburg, Universität.

Hans Schmalfuß und Hans Werner: Qualitativer Nachweis des Sauerstoffs. Ein Beitrag zur Prüfstreifenmethodik 62

M.F.M.

Drittes bis sechstes Heft.

(Oktober 1925.)

Seite

Hanns John und Fr. Noziczka: Chinolinderivate. I. Synthese substituierter 2-Phenyl-4-methyl-chinoline . . . 65

Hanns John und G. Weber: Chinolinderivate. II. Synthese substituierter 2-Phenyl-4-methyl-chinoline 83

W. Madelung: Beiträge zur Kenntnis der farbigen Salze der Di- und Triphenylmethanreihe 100

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.

Walther Dilthey: Über die Einwirkung von Zinntetrachlorid und Zirkontetrachlorid auf 1,3-Diketone. (VI. Mitteilung über 1,3-Diketonate von Metalloiden) 147

W. Dilthey und W. Radmacher: In m-Stellung substituierte Triphenylpyryliumverbindungen. (Pyryliumverbindungen. XV. Arylierte Pyridine. VII) . . 153

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

171. R. Stollé und G. Adam: Über die Anlagerung von Azodicarbonsäureester an aromatische Kohlenwasserstoffe 167

Mitteilung aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig.

J. Tröger und C. Brohm: β-Ständige o- und p-Anisol- und Phenetolsulfonchinaldine, ihre Derivate und ihr Verhalten gegen nascierenden Wasserstoff 176

Siebentes bis neuntes Heft.

(November 1925.)

Mitteilungen aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig.

J. Tröger und D. Dimitroff: Über α-Phenyl-β-anisolsulfonchinoline und α-Phenyl-β-phenetolsulfonchinoline 193

J. Tröger und E. Dunker: 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd und einige Derivate desselben 207

J. Tröger und H. Fromm: Über den Einfluß der Stellung der NO_2- und NH_2-Gruppe auf die Reaktionsfähigkeit der Aldehydgruppe in Nitro- und Amidoderivaten von m-Oxybenzaldehyd und m-Methoxybenzaldehyd 217

Seite

Mitteilung aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen.

Heinrich Pfeiffer: Zur Darstellung des Acetessiganilids 240

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.

Heinrich Rheinboldt: Eine Methode zur Untersuchung binärer Systeme. 1. Mitteilung: Über das „Auftau-Schmelzdiagramm". (Experimentell bearbeitet mit Kurt Hennig und Mariette Kircheisen) . . . 242

Zehntes und elftes Heft.

(Dezember 1925.)

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

172. Ernst Müller: Über die Einwirkung von Hydrazin auf Nitro- und Chlornitroderivate des Benzols und Naphthalins. I. Abhandlung 273

173. Ernst Müller: Über die Einwirkung von Hydrazin auf Nitro- und Chlornitroderivate des Benzols und Naphthalins. II. Abhandlung: Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf einige Nitro- und Chlornitroverbindungen. Von Georg Zimmermann . 277

174. Ernst Müller: Über die Einwirkung von Hydrazin auf Nitro- und Chlornitroderivate des Benzols und Naphthalins. III. Abhandlung: Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 2,4,5-Trichlornitrobenzol. Von Walter Hoffmann 293

175. Ernst Müller: Über die Einwirkung von Hydrazin auf Nitro- und Chlornitroderivate des Benzols und Naphthalins. IV. Abhandlung: Über die Einwirkung von Hydrazin auf 1-Chlor-2,4-dinitronaphthalin. Von Karl Weisbrod 307

Hans Th. Bucherer und Hans Barsch: Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen. 12. Mitteilung: Über die Produkte der Einwirkung von Sulfiten auf 1,8-Dinitronaphthalin 313

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.

W. Dilthey und C. Berres: Aminogruppen enthaltende Triphenylpyryliumsalze. (Über Pyryliumverbindungen. XVI). 340

Zwölftes Heft.

(Dezember 1925.)

Seite

C. Willgerodt: Über Hinderungen und Förderungen chemischer Reaktionen bei der Darstellung aromatischer Verbindungen mit mehrwertigem Jod 353

Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.

Gustav Heller: Zur Kenntnis der Ringsysteme mit Para-Bindung 368

Mitteilung aus dem Technologisch-chemischen Institut der Universität Göttingen.

A. Kötz und K. Richter: Über das Δ^2-Cyclohexenol-1 und das Δ^2-Cyclohexenon-1 373

Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.

Zur Kenntnis der Tautomerieerscheinungen bei heterocyclischen Verbindungen.

Von

Gustav Heller.

(Nach Versuchen von **Arnold Buchwaldt, Rudolph Fuchs, Werner Kleinicke** und **Johannes Kloss.**)

(Eingegangen am 15. Juni 1925.)

Die nachfolgenden Mitteilungen haben sich aus den Versuchen ergeben, einige auffallende Reaktionen der Isatinreihe, wie die Isatolbildung bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Silbersalz und den Übergang von Isatin in 2,3-Dioxychinolin durch Diazomethan bei ähnlich gebauten Substanzen wiederzufinden, doch konnte ein Analogon in keinem Falle beobachtet werden.

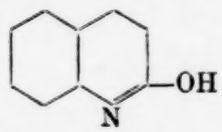
Die fortschreitende Untersuchung der ringförmigen Verbindungen hat ergeben, daß jedes Ringsystem seine Spezialreaktionen besitzt. Fast jeder isocyclische oder heterocyclische Kern zeigt die eine oder andere Reaktion, die sich in anderen Ringsystemen nicht findet. Es sei nur hingewiesen auf die große Verschiedenheit zwischen Anthrachinonreaktionen und solchen der Indole, Indophenole und Thiazine.

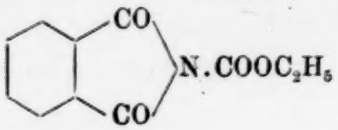
Man durfte nun erwarten, daß diese Erscheinung sich vorzugsweise bei den Verbindungen zeigen würde, welche eine tautomere Funktion aufweisen.[1]) Schon in der Fettreihe finden sich häufig solche Verschiedenheiten, aber da man es hier vielfach mit Substanzen zu tun hat, die ölig sind und nicht krystallisieren, so kommt es in der Regel zur Einstellung von Gleich-

[1]) W. Wislicenus bezeichnet diese Erscheinung als konstitutive Einflüsse.

gewichten beider tautomerer Formen und bei den Reaktionen werden dementsprechend meist Derivate beider Formen erhalten.

Viel größer ist die Variation bei den ringförmigen Systemen, wofür schon die vorhandene Literatur charakteristische Beispiele aufweist. Als typisch tautomere Substanz sei zunächst das Carbostyril erwähnt, welches nach der allgemeinen Annahme die Enolform I besitzt, denn die Verbindung löst sich

I. 

II. 

in Alkali, natürlich auch in Säuren; sie gibt sowohl Alkali- als auch Silbersalz und bei der Umsetzung des ersteren mit Alkyljodid entstehen die N-Alkyl- neben den O-Verbindungen, während aus dem Silbersalz nur die O-Äther sich bilden. Der Stellungsnachweis ist hier auch dadurch leicht zu führen, daß das Chlorchinolin mit Natriummethylat dasselbe O-Methylcarbostyril liefert. Diese Substanzen sind eingehend von Friedländer[1]) untersucht worden.

Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Isatin, aus dessen Silbersalz ebenfalls der O-Äther entsteht, aus dem Alkalisalz aber der N-Äther. Wie sich neuerdings gezeigt hat, ist hier bei der Einwirkung von Acylchlorid auch eine primäre Bildung von O-Verbindung nachweisbar, worüber später berichtet werden wird. Ferner ist die Basizität des Isatins geringer und tritt nur gelegentlich zutage; schließlich lösen sich die Isatine zwar in Alkali und bilden charakteristische Salze, aber diese werden leicht unter Ringöffnung hydrolysiert.

Phthalimid neigt im allgemeinen nicht zur Ausbildung von Isomeren, doch konnte von G. Heller und Jacobsohn[2]) durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Phthalimidkalium das N-Carbäthoxyphthalimid II erhalten werden, aus dem Silbersalz dagegen die isomere O-Verbindung.

Wesentlich anders verhält sich Phthalimidin[3]), welches zwar basische Eigenschaften hat, aber in Alkali kaum löslich ist, jedoch ein Silbersalz bildet. Die Substanz läßt sich in

[1]) Ber. **15**, 335, 1422 (1882); **18**, 1529 (1885); **20**, 2009 (1887).
[2]) Ber. **54**, 1108 (1921).
[3]) Ann. Chem. **247**, 303 (1888).

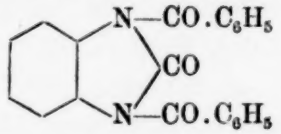
ein normales Acetylderivat überführen; aber schon die Darstellung der Alkylverbindungen bot Schwierigkeiten, und es ist Graebe nur gelungen, die N-Alkylderivate auf indirektem Wege durch Reduktion der Alkylphthalimide zu erhalten, da aus dem Silbersalz mit Jodmethyl sich Phthalimidin zurückbildete. Tautomere Erscheinungen sind beim Phthalimidin bisher nicht hervorgetreten. Bei einer Neuuntersuchung wurde nun gefunden, daß unter der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Phthalimidinsilber ein Gemisch einer farblosen und einer hellroten Verbindung entsteht, das die Zusammensetzung des Benzoylphthalimidins hat; leider war das Gemisch so labil, daß beim Umkrystallisieren Veränderung erfolgte. Das schon bekannte Acetylphthalimidin wurde auch durch Einwirkung von Acetylchlorid auf das Silbersalz in Benzol erhalten. Diazomethan wirkt auf Phthalimidin nicht ein.

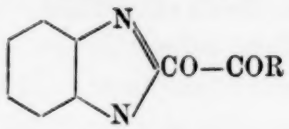
Ausgesprochen tautomere Eigenschaften zeigt das Saccharin, welches in dieser Beziehung trotz vieler vorliegender Arbeiten nicht genügend untersucht worden ist. Es ergab sich, daß aus dem Silbersalz mit Jodmethyl neben dem N-Äther auch der O-Äther des Pseudosaccharins gebildet wird. Mit Jodäthyl entstehen gleichfalls beide Isomere nebeneinander. Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Saccharinsilber resultierte hauptsächlich die N-Benzoylverbindung, daneben aber auch in geringer Menge eine höher schmelzende Substanz, welche die O-Verbindung zu sein scheint. Diazomethan wirkt nicht ringerweiternd auf Saccharin ein, sondern bildet die beiden Methylverbindungen, und zwar ein Gemisch von etwa $^4/_5$ N- und und $^1/_5$ O-Methylsaccharin.

Beim o-Phenylenharnstoff sind Untersuchungen über die Tautomerieverhältnisse noch nicht vorgenommen worden. Das von Sandmeyer[1]) erwähnte Natriumsalz ist eine Di-Na-Verbindung. Ein in kaltem Wasser schwer lösliches Mononatriumsalz läßt sich mit alkoholischer Lauge gewinnen. Es wurde ferner ein Silbersalz dargestellt, welches ein Atom Silber enthält. Im Gegensatz zu den Angaben von Niementowski[2]) gelang es, Benzoylderivate des o-Phenylenharnstoffs zu erhalten. Beide Natriumsalze gaben in Benzol mit Benzoylchlorid

[1]) Ber. 19, 2654 (1886). [2]) Ber. 43, 3023 (1910).

ein Dibenzoylderivat, welches auch in Pyridin mit Benzoylchlorid entstand. Die schwere Verseifbarkeit weist auf ein N-Derivat III hin. Das Silbersalz dagegen dirigierte die

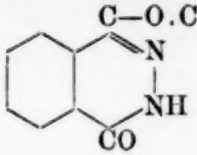
III. 

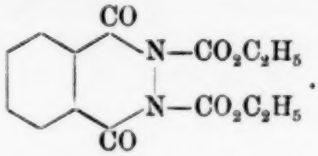
IV. 

Benzoylgruppe an den Sauerstoff, ein Vorgang, der sich auch mit Acetylchlorid in analoger Weise wiederholte (IV). Beide Acylderivate werden von verdünntem Alkali oder konzentrierter Salzsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur gespalten. Die Beständigkeit der Diacetylverbindung, die aus dem freien o-Phenylenharnstoff oder dessen Natriumsalz erhältlich war, hielt etwa die Mitte zwischen dem stabilen N-Dibenzoylkörper und den labilen O-Verbindungen ein. Kalte verdünnte Natronlauge zerlegt erst nach längerem Stehen, desgleichen noch etwas schwieriger konzentrierte Salzsäure. Da die Geschwindigkeit der Verseifung weit hinter der der O-Verbindungen zurücksteht, gilt die Bezeichnung des Körpers als N-Diacetylorthophenylenharnstoff als die wahrscheinlichste. Gegen Chlorkohlensäureester verhielten sich die Phenylenharnstoffsalze sehr indifferent, ebenso gegen Jodalkyl; Diazomethan wirkte nicht ein.

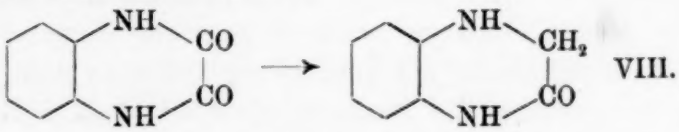
In geringem Maße nur treten tautomere Eigenschaften beim Phthalhydrazid hervor. Foersterling hat ein Diacetylderivat durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die freie Verbindung dargestellt und die Acetylgruppe als an den N-Atomen stehend angenommen, doch ist ein Beweis für die Richtigkeit der Annahme nicht in der Literatur enthalten, das gleiche gilt für die mit Hilfe des K- oder Ag-Salzes durch Erhitzen mit Jodalkyl gewonnene Monomethylverbindung. Mit Benzoylchlorid ließ sich unter allen Bedingungen nur ein Monoacylderivat erhalten. Eine Monoacetylverbindung konnte mit Acetylchlorid nur aus dem Kaliumsalz gewonnen werden, während die freie Substanz und das Silbersalz nicht reagierten. Beide Derivate spalten sich sehr leicht und sind demnach als O-Verbindungen aufzufassen. Bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Phthalhydrazidsilber entstanden nebeneinander ein Mono- und Dicarbäthoxyderivat. Ersteres ist wegen seiner leichten Spaltbarkeit als O-Verbindung V, letzteres als N-Dicarbäthoxy-

derivat VI aufzufassen. Bei Anwendung des Kaliumsalzes sind die Mengenverhältnisse der beiden Derivate etwas verschoben.

V. 

VI. 

Aus Phenylenoxamid konnte ein Di-Ag-Salz, aber nur ein Monokaliumsalz erhalten werden; es gelang aber nicht, tautomere Erscheinungen hervorzurufen, da die Salze von großer Indifferenz waren, nur eine Monobenzoylverbindung konnte durch direkte Einwirkung von Benzoylchlorid auf die freie Substanz gewonnen werden; nach ihrer sehr leichten Spaltbarkeit zu schließen, muß sie als O-Derivat aufgefaßt werden. Durch Reduktion mit Zink und Salzsäure geht das Phenylenoxamid in Oxydihydrochinoxalin über.

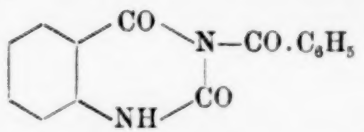
VII.  VIII.

Auch beim Benzoylenharnstoff konnten tautomere Eigenschaften nicht nachgewiesen werden. Es sind zwar sowohl N- als auch O-Methyl- und Dimethylverbindungen dargestellt[1]) worden, aber dieselben entstehen nur getrennt nach ganz verschiedenen Methoden. Bei der Behandlung der Salze des Benzoylenharnstoffs mit Benzoylchlorid bildete sich nur eine Monobenzoylverbindung, welche zusammen mit einem Dibenzoylderivat auch aus der freien Substanz erhalten wird. Die Diacylverbindung geht durch Kochen mit verdünnter Natronlauge in die einfach acylierte Substanz über, bei längerer Wirkung des Alkalis wird auch das zweite Acyl abgelöst.

Da aus den Spaltungsbedingungen nicht mit Sicherheit zu ersehen war, ob O- oder N-Derivate vorliegen, sollte diese Frage durch Synthese entschieden werden. Entsprechend der Bildung des Benzoylenharnstoffs aus Anthranilsäure und Harnstoff wurde N-Benzoylanthranilsäure mit Harnstoff zusammengeschmolzen, dabei entstand aber das bekannte 2-Phenyl-4-oxy-

[1]) Dies. Journ. [2] **39**, 141 (1889); **84**, 823 (1911); Am. Soc. **41**, 2052 (1919).

chinazolin; dagegen ließ sich durch Erhitzen von Anthranilsäure mit Benzoylharnstoff eine Substanz erhalten, welche die Zusammensetzung eines Benzoylbenzoylenharnstoffs besaß. Nach seiner Bildung würde ihm die Formel IX zukommen, doch

IX. 

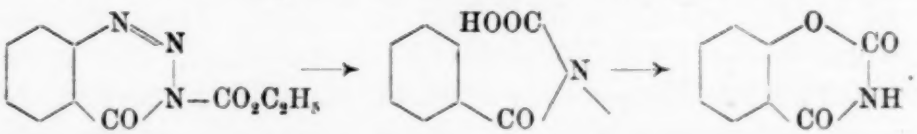
wird die Verbindung von verdünnter Natronlauge in der Kälte alsbald gespalten, während die vorher erwähnte isomere Verbindung erst in der Hitze von Alkali zerlegt wird. Andererseits ist aber auch wenig wahrscheinlich, daß der Benzoylharnstoff bei der Kondensation ein O-Derivat gibt.

Aus den Arbeiten über Benzazimid ergibt sich, daß es keine tautomeren Eigenschaften zeigt. Die Substanz ist bisher hauptsächlich von Weddige und Finger[1]) untersucht worden, welche fanden, daß sie schwach basische Eigenschaften hat, aber stark saure, da die Verbindung schon in Soda löslich ist. Durch Umsetzung des Natriumsalzes mit Jodalkyl über 100° erhielten sie den Methyl- und Äthyläther, deren Formel als N-Verbindungen feststeht, da bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Aminobenzmethylamid dieselbe Substanz X ent-

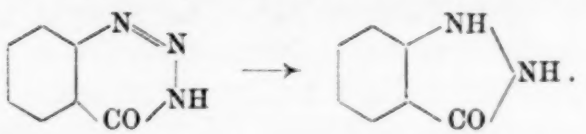
steht und bei deren Spaltung mit Salzsäure Methylamin erhalten wird. Durch Umsetzung des Silbersalzes, welches aus der alkoholischen Lösung des Benzazimids mit Silberacetat gefällt wurde, bildet sich bei Zimmertemperatur dieselbe Methylverbindung, ferner wurde bei der Einwirkung von Acetylchlorid und Benzoylchlorid aus beiden Salzen die gleichen Acylverbindungen erhalten. Besonders sorgfältig wurde die Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Natrium- und Silbersalz untersucht, da es beim Phthalimid gelungen war, zwei isomere Verbindungen je nach dem angewandten Salz zu erhalten. Obwohl das Silbersalz nur in der Kälte zur Einwirkung kam,

[1]) Dies. Journ. [2] **35**, 262 (1887); **37**, 441 (1888).

wurde doch keine isomere Substanz beobachtet. Auffallend ist, daß sämtliche Acylderivate mit verdünntem Alkali alsbald gespalten werden, was auf das Vorliegen von O-Derivaten hinzudeuten scheint. Doch darf auf diese Tatsache allein nicht so sehr viel Gewicht gelegt werden, da auch in anderen Fällen N-Derivate ihre Acylgruppe schon bei gewöhnlicher Temperatur verlieren.[1]) Da nun das Methylbenzazimid eine N-Verbindung, so scheint es bei den anderen Derivaten auch so zu sein. Dafür spricht auch die auffallende Umsetzung, welche durch Erhitzen des Carbäthoxyderivats mit verdünnter Salzsäure erfolgt, wobei zwei Stickstoffatome entfernt, die Carbäthoxygruppe verseift und der verbleibende Rest von neuem zum Ring unter Bildung von Carbonylsalicylamid geschlossen wird.



Erwähnt sei noch, daß es bei Reagenzglasversuchen zweimal gelungen ist, Benzazimid mit Zinkstaub und Ammoniak zu reduzieren, wobei o-Hydrazinobenzoesäureanhydrid entstand.



Überblickt man die bei den untersuchten Lactamen erhaltenen Resultate, wozu noch frühere Arbeiten über Oxindol[2]), Phthalimid und o-Hydrazinobenzoesäureanhydrid[3]) zu rechnen sind, so findet man die eingangs der Arbeit angeführte Tatsache bestätigt, daß auch bei verwandten Ringsystemen jedes seine Eigentümlichkeiten besitzt, die in der Reaktionsfähigkeit und den Umsetzungsbedingungen, dem Hervortreten der tautomeren Erscheinungen, den Spaltungsbedingungen und anderen Eigenschaften der Derivate charakteristisch sich zeigen.

Es ist noch darauf hinzuweisen, daß nicht in allen Fällen mit Sicherheit angegeben werden kann, ob O- oder N-Verbindungen vorliegen.

---

[1]) Ber. **54**, 2940 (1921). [2]) Ber. **49**, 2775 (1916).
[3]) Ber. **54**, 1107 (1921).

Beschreibung der Versuche.

Acetylphthalimidin (Fuchs).

0,5 g Phthalimidinsilber, 2 g Benzol und 0,17 g Acetylchlorid wurden auf dem Wasserbade 2 Stunden erhitzt. Man filtriert heiß und zieht weiter mit Benzol aus. Die in der Kälte abgeschiedenen Krystalle wurden mit Salzsäure behandelt. Durch Umkrystallisieren aus Ligroin erhält man farblose Spieße vom Schmp. 151°, entsprechend der Literaturangabe für Acetylphthalimidin.[1])

Einwirkung von Benzoylchlorid auf Phthalimidinsilber.

Man läßt 1,38 g Silbersalz mit 2,5 g wasserfreiem Äther und 1 g Benzoylchlorid 5—7 Tage im Dunkeln stehen, filtriert ab und trocknet den Rückstand (A) im Exsiccator. Der Äther enthält geringe Mengen einer rohen Substanz. Der Rückstand A wurde verschiedene Male mit Ligroin ausgezogen, woraus sich 0,56 g Krystalle absetzten. Sie sind ein Gemisch einer farblosen und einer hellroten Substanz, die sich nicht trennen ließen, da bei wiederholtem Umkrystallisieren eine allmähliche Veränderung zu beobachten war. Der Analyse nach lag ein Gemisch der isomeren Benzoylverbindungen vor.

0,1142 g gaben 6,05 ccm N bei 22° und 741 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{11}O_2N$:		Gefunden:
N	5,90	6,04 %.

Den Angaben von Graebe entsprechend wurde bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Phthalimidinsilber in Äther oder Benzol Phthalimidin zurückgebildet, ebenso mit Jodäthyl.

Von ätherischer Diazomethanlösung wurde Phthalimidin nicht angegriffen.

Einwirkung von Jodmethyl auf Saccharinsilber.

0,5 g Saccharinsilber, dargestellt nach Noyes[2]), wurden mit 2 g trockenem Äther und 0,8 g Jodmethyl im Rohr 1½ Stunden auf 100° erwärmt. Der abfiltrierte Äther enthielt wenig unreines N-Methylsaccharin. Die Hauptmenge desselben wurde durch Extrahieren des Rückstandes mittels 30—40 ccm Äther in Lösung gebracht (Rückstand B); die durch Konzentrieren

[1]) Ann. Chem. 247, 297 (1888). [2]) Am. 8, 183 (1886).

erhaltenen Krystalle können durch Krystallisation aus Ligroin oder Methylalkohol nicht vollständig gereinigt werden und wurden fraktioniert aus Wasser krystallisiert. Die beiden ersten Anteile enthielten noch Gemische, aus der dritten Fraktion krystallisierte reines N-Methylsaccharin vom Schmp. 130—131°, welches auch von Brackett[1]) aus denselben Ausgangssubstanzen erhalten worden ist. Der Rückstand B wurde nun auch mit Wasser fraktioniert ausgezogen; aus den Krystallisationen wurden durch Umlösen mit Ligroin Krystalle vom Schmp. 180—181° erhalten, die nach Form und Schmelzpunkt dem von Jesurum aus Pseudosaccharinchlorid und Methylalkohol dargestellten O-Methylsaccharin glichen.

Saccharinsilber und Jodäthyl.

Die Umsetzung von 1,5 g Saccharinsilber, 1,5 g Äther und 0,8 g Jodäthyl erfolgte in gleicher Weise. Man verdünnt noch mit etwas Äther und filtriert ab (Rückstand C). Aus dem Äther wurden Krystalle erhalten, die nach dem Umlösen aus Wasser lange Nadeln vom Schmp. 93—94° bildeten und der von Fahlberg und List[2]) aus Saccharinnatrium und Jodäthyl erhaltenen Verbindung entsprechen. Der Rückstand C wurde mit Alkohol fraktioniert ausgezogen und die noch zu tief schmelzenden Anteile aus Ligroin krystallisiert. Durch weiteres Umlösen aus Benzol wurden Krystalle vom Schmp. 215—216,5° erhalten, welcher dem des reinen O-Äthers (217—218°) sehr nahe kommt.

N-Acetylsaccharin.

Man läßt 5,1 g Saccharinsilber mit 12 ccm Äther und 1,4 g Acetylchlorid 14 Tage im Dunkeln stehen, filtriert und zieht den Rückstand fraktioniert mit Alkohol aus. Die späteren Anteile enthalten wesentlich die Acetylverbindung; sie ergeben durch erneutes Umkrystallisieren aus Alkohol oder Essigester und Ligroin das reine Präparat[3]) vom Schmp. 193°.

Saccharinsilber und Benzoylchlorid.

7,5 g Silbersalz wurden mit 19 g Äther und 3,5 g Benzoylchlorid 14 Tage im Dunkeln stehen gelassen; man filtriert und

[1]) Am. **9**, 406 (1387). [2]) Ber. **20**, 1598 (1887).
[3]) Ber. **29**, 1050 (1896).

wäscht mit Äther nach. Nach dem Eindunsten desselben resultiert Saccharin. Der Rückstand wurde fraktioniert mit Aceton ausgezogen. Die erhaltenen Krystalle zeigten folgendes Verhalten: I. Fraktion, Schmp. 220—253°, II. 163—250°, III. 162—200°. Die Mutterlaugen der drei Anteile ergaben nach dem Eindunsten N-Benzoylsaccharin, welches nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol rein war. Schmp. 163—165°. Dieselbe Verbindung wurde aus der zweiten und dritten Fraktion erhalten, als man erst mit Äther, dann mit heißem Wasser extrahierte und den Rückstand aus Alkohol krystallisierte. Die erste Fraktion wurde mit Wasser bei 50° ausgezogen und ein Teil des Rückstandes aus Essigester krystallisiert, wobei schief abgeschnittene, verwachsene Stäbchen vom Schmp. 224—226° erhalten wurden. Die Verbindung schmeckt nicht süß und ist in Alkali löslich. Ihre Menge war für eine weitere Untersuchung zu gering. Ferner wurde ein Teil der höchst schmelzenden Fraktion aus Aceton krystallisiert; es bildeten sich wenige, gut ausgebildete Prismen vom Schmp. 255—257°, vielleicht O-Benzoylverbindung.

Einwirkung von Diazomethan auf Saccharin.

5 g fein gepulvertes Saccharin wurden mit 20 ccm trockenen Äthers übergossen und ätherische Diazomethanlösung allmählich zugegeben, bis die lebhafte Reaktion beendigt war. Man filtriert (Äther D), behandelt den Rückstand zur Entfernung von Saccharin mit verdünnter Sodalösung und krystallisiert aus Wasser, dann aus Methylalkohol um und erhält O-Methylsaccharin vom Schmp. 181—182°. Der Äther D wird verdunstet, der Rückstand ebenfalls mit verdünnter Soda behandelt und aus Wasser krystallisiert, wodurch N-Methylsaccharin erhalten wird. Die beiden Isomeren entstehen etwa im Verhältnis von $^1/_5$ O- auf $^4/_5$ N-Methylverbindung, letzteres ist in heißem Wasser leichter löslich.

Dinatrium-o-phenylenharnstoff (Kleinicke).

Der zur Untersuchung nötige o-Phenylenharnstoff wurde nach dem Verfahren von Kym[1]) dargestellt. Die Substanz

[1]) Dies. Journ. [2] 75, 323 (1907).

wird bei 50° in verdünnter Natronlauge gelöst, nach Zugabe von 25 prozent. Lauge fällt das Salz in dichten Büscheln aus. Ist in Wasser leicht löslich.

0,1424 g gaben 0,1130 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_7H_4ON_2Na_2$:		Gefunden:
Na	25,84	25,70 %.

Natrium-o-Phenylenharnstoff.

Eine gesättigte Lösung von o-Phenylenharnstoff in 96 proz. Alkohol wird bei 60° mit einer warmen Lösung der berechneten Menge 10 prozent. alkoholischer Natronlauge versetzt, worauf sich die Substanz in feinen Nadeln ausscheidet. Das Salz ist in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich und dissoziiert beim Erwärmen mit Wasser.

0,1132 g gaben 0,0521 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_7H_5ON_2Na$:		Gefunden:
Na	14,74	14,9 %.

o-Phenylenharnstoffsilber.

Eine heiße wäßrige Lösung von o-Phenylenharnstoff wird mit etwas mehr als 1 Mol. Silbernitrat versetzt und vorsichtig verdünntes Ammoniak zugegeben, solange die weiße, voluminöse Fällung noch zunimmt. Die Substanz ist lichtempfindlich.

0,1508 g gaben 0,680 g Ag.

Berechnet für $C_7H_5ON_2Ag$:		Gefunden:
Ag	44,79	45,09 %.

N-Dibenzoyl-o-phenylenharnstoff (III).

0,6 g Dinatriumsalz wurden in einer Stöpselflasche mit 2 g Benzol und der äquivalenten Menge Benzoylchlorid durchgeschüttelt, wobei allmählich ein dichter Krystallbrei entstand. Man läßt 24 Stunden stehen und zieht dann mehrmals mit heißem Benzol aus. Das sich abscheidende Gemisch wird mit verdünnter Natronlauge von zurückgebildetem Harnstoff befreit und aus Benzol krystallisiert. Man erhält farblose Nadeln vom Schmp. 212—213°. Ausbeute 85% der Theorie.

0,1690 g gaben 12,4 ccm N bei 18° und 756 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{14}O_2N_2$:		Gefunden:
N	8,19	8,39 %.

Die Substanz löst sich leicht in warmem Eisessig, Aceton, Chloroform, Ligroin, schwerer in Äther. Wird die Verbindung in heißem Eisessig gelöst und mit etwas konzentrierter Salzsäure einige Stunden erhitzt, so fällt auf Zusatz von Wasser ein Gemisch von Phenylenharnstoff und Benzoesäure aus. Von verdünnter Lauge wird die Benzoylverbindung auch bei längerem Kochen nicht gelöst, von konzentrierter am besten in folgender Weise. 0,25 g wurden mit 2,5 g 96 prozent. Alkohol und 4,5 g 33 prozent. Natronlauge zusammengegeben. Nach mehrstündigem Stehen und Umschütteln tritt Lösung und Bildung von Natriumsalz ein.

Aus der Mononatriumverbindung bildet sich in Benzol oder Äther mit 1 Mol. Benzoylchlorid nur die Dibenzoylverbindung neben freiem Harnstoff. Auch beim Benzoylieren in Pyridin wird das gleiche Derivat erhalten.

O-Benzoyl-o-phenylenharnstoff (IV).

Gleiche Moleküle Silbersalz und Benzoylchlorid werden in Benzol $^1/_2$ Stunde durchgeschüttelt und nach 12 stündigem Stehen mit heißem Benzol extrahiert. Man erhält beim Erkalten Nadelbüschel, die erneut aus Benzol umkrystallisiert werden und bei 205° schmelzen. Ausbeute 85% der Theorie.

0,1039 g gaben 10,75 ccm N bei 16° und 752 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_2N_2$:		Gefunden:
N	11,76	11,88%.

Die Substanz ist im allgemeinen leicht löslich, schwerer in Ligroin. Sie wird durch verdünnte Natronlauge in der Kälte leicht verseift, ebenso durch zweitägiges Stehen mit konzentrierter Salzsäure.

N-Diacetyl-o-phenylenharnstoff.

Er entsteht in guter Ausbeute beim Acetylieren in Pyridin, auch bei Anwendung von nur einem Molekül Acetylchlorid bildet sich diese Verbindung, ferner in geringer Ausbeute beim Schütteln der beiden Natriumsalze in Benzol oder Äther mit Acetylchlorid bei niederer oder höherer Temperatur. Die Substanz krystallisiert aus Alkohol in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 149°.

0,1685 g gaben 18,85 ccm N bei 18° und 765 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{10}O_2N_2$:		Gefunden:
N	12,84	12,95%.

Von organischen Lösungsmitteln wird die Verbindung beim Erwärmen leicht aufgenommen, schwerer von Äther und Ligroin. Bei längerem Stehen mit verdünnter Natronlauge oder konzentrierter Salzsäure erfolgt Spaltung.

O-Acetyl-o-phenylenharnstoff.

1,2 g Silbersalz wurden in 4 g Benzol mit der entsprechenden Menge Acetylchlorid 24 Stunden im Dunkeln stehen gelassen, dann erwärmt und filtriert. Die Substanz findet sich fast ausschließlich im Rückstande und wird durch heißen Alkohol extrahiert. Die wiederholt umkrystallisierte Substanz schmilzt bei 205°. Sie ist leicht löslich in warmem Aceton, Alkohol, Wasser, Chloroform, schwerer in Äther, Benzol und Ligroin. Von verdünntem Alkali wird die Verbindung sofort gespalten, auch durch Stehen mit konzentrierter Salzsäure, rasch beim Erhitzen.

0,1156 g gaben 16,05 ccm N bei 20° und 760 mm.

Berechnet für $C_9H_8O_2N_2$:		Gefunden:
N	15,91	15,81 %.

Die Einführung einer Alkylgruppe mittels Natrium- oder Silbersalz gelang nicht, auch mit Chlorkohlensäureester konnte keine Umsetzung erzielt werden. Ferner trat der freie o-Phenylenharnstoff mit ätherischer Diazomethanlösung nicht in Reaktion.

O-Benzoylphthalhydrazid.

Ortho-Phthalhydrazid wurde nach Foersterling[1]) dargestellt. Die Substanz schmolz auch nach dem Sublimieren bei 335—336°. Kalium- und Silbersalz entsprechen der Literaturangabe.

2 g Kaliumsalz wurden mit 4 g Benzol und 1,4 g Benzoylchlorid geschüttelt, nach 12 Stunden wurde einige Zeit auf 60—70° erwärmt, dann mit heißem Benzol extrahiert. Aus der filtrierten Lösung schieden sich Nadelbüschel ab, welche mit verdünnter Ammoncarbonatlösung verrührt und aus Benzol krystallisiert wurden. Schmp. 221—222°; Ausbeute 90% der Theorie.

0,0971 g gaben 9,1 ccm N bei 21° und 740 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{10}O_2N_2$:		Gefunden:
N	10,53	10,33 %.

[1]) Dies. Journ. [2] **51**, 376 (1895).

Die Substanz ist im allgemeinen leicht löslich, schwerer in Äther und Ligroin. Von verdünnter Natronlauge wird sie bei halbstündigem Stehen, langsamer von konzentrierter Salzsäure gespalten. Die gleiche Verbindung wird aus dem Silbersalz erhalten und beim Benzoylieren in Pyridin.

O-Acetylphthalhydrazid.

Bildet sich in analoger Weise glatt mit Acetylchlorid aus dem Kaliumsalz, dagegen konnte aus dem Silbersalz und in Pyridin die Substanz nicht erhalten werden. Aus Benzol krystallisieren Nadeln vom Schmp. 164,5°.

0,1388 g gaben 16,7 ccm N bei 17° und 752 mm.

Berechnet für $C_{10}H_8O_3N_2$:	Gefunden:
N 13,73	13,75 %.

Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich der Benzoylverbindung, ebenso die Spaltungsbedingungen.

O-Methylphthalhydrazid.

Die Umsetzung gleicher Moleküle Phthalhydrazidsilber und Jodmethyl in Äther erfolgt bei zweistündigem Erwärmen im Rohr auf 100°. Man filtriert, behandelt den Rückstand mit verdünntem Alkali, wäscht wieder neutral und kocht mit heißem Wasser aus. Aus den filtrierten Lösungen scheidet sich die Substanz in farblosen Nadeln vom Schmp. 187° ab. Ausbeute 50%. Aus dem Kaliumsalz ließ sich die Verbindung nicht erhalten.

0,0289 g gaben 4,05 ccm N bei 18° und 746 mm.

Berechnet für $C_9H_8O_2N_2$:	Gefunden:
N 15,91	15,81 %.

Die Substanz ist schwer löslich, etwas leichter in heißem Eisessig und Alkohol. Durch konzentrierte Salzsäure wird sie bei zweitägigem Stehen oder einstündigem Erhitzen gespalten. Verdünnte Natronlauge verändert die Verbindung auch beim längeren Erhitzen nicht, aus nicht zu verdünnten Lösungen scheidet sich beim Erkalten ein Natriumsalz ab, welches beim Erhitzen mit reinem Wasser dissoziiert.

O-Carbäthoxyphthalhydrazid (V).

Beim viertägigen Stehen gleicher Moleküle Chlorkohlensäureäthyläther und Silbersalz in der doppelten Menge Benzol

erfolgt vollständige Umsetzung. Man zieht mit heißem Benzol aus und erhält farblose Nadeln (Mutterlaugen E), welche leicht löslich sind und bei 145° schmelzen, wieder fest werden und gegen 180° unter schwacher Gasentwicklung zum größten Teile sich wieder verflüssigen. Beim ersten Schmelzpunkt bildet sich hauptsächlich Phthalhydrazid zurück. Die Substanz wird von verdünntem Alkali schnell, innerhalb 2 Stunden auch von konzentrierter Salzsäure gespalten.

0,1021 g gaben 10,5 ccm N bei 18° und 756 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{10}O_4N_2$:		Gefunden:
N	11,97	11,76 %.

N-Dicarbäthoxyphthalhydrazid (VI).

Die Mutterlaugen E scheiden nach dem Konzentrieren auf Zusatz von Ligroin neben den Nadeln der O-Verbindung harte Krystalle der disubstituierten Substanz ab. Man schüttelt mit Äther und krystallisiert den Rückstand mehrmals aus Benzol um. Rhombische Tafeln vom Schmp. 136°.

0,1421 g gaben 11,25 ccm N bei 19° und 760 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{14}O_6N_2$:		Gefunden:
N	9,15	9,06 %.

Außer in Äther ist die Substanz gut löslich. Sie wird erst durch mehrstündiges Erhitzen mit 10 prozent. alkoholischer Natronlauge oder Eisessig und konzentrierter Salzsäure gespalten.

Wird die Umsetzung mit dem Kaliumsalz vorgenommen, so erhält man mehr Di- als Monocarbäthoxyverbindung.

Phenylenoxamidsilber.

Phenylenoxamid wurde sowohl aus o-Phenylendiamin und Oxaläther[1]), als auch aus der Base und Oxalsäure[2]) dargestellt. Das Silbersalz scheidet sich aus der heißen wäßrigen Lösung der Substanz, der etwas mehr als 2 Mol. Silbernitrat zugesetzt wurden, auf Zutropfen von verdünntem Ammoniak als dichte amorphe Fällung ab. Ausbeute fast quantitativ. Die Verbindung ist ziemlich lichtbeständig.

0,3136 g gaben 0,1817 g Silber.

Berechnet für $C_8H_4O_2N_2Ag_2$:		Gefunden:
Ag	57,42	57,94 %.

[1]) Ber. 29, 2641 (1896). [2]) Ber. 29, 784 (1896).

Phenylenoxamidkalium.

Wird erhalten, wenn man das Oxamid mit konzentrierter Kaliumcarbonatlösung zum Sieden erhitzt und vorsichtig Wasser zugibt, bis alles in Lösung ist. Beim Erkalten krystallisiert das Salz in glänzenden Blättchen aus. Es ist in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich.

0,1854 g gaben 0,0787 g K_2SO_4.

Berechnet für $C_8H_5O_2N_2K$:		Gefunden:
K	19,54	19,05 %.

O-Benzoylphenylenoxamid.

Bei Einwirkung von Benzoylchlorid auf Phenylenoxamid in der vierfachen Menge Pyridin geht die Substanz langsam in Lösung. Nach mehreren Stunden fällt auf Zusatz von verdünnter Salzsäure ein Öl aus, welches mit Alkohol krystallinisch wird. Durch mehrfaches Umkrystallisieren erhält man feine Nadelbüschel, welche bei 176° schmelzen. Ausbeute 50 %. Die Substanz ist in heißen Solvenzien ziemlich leicht löslich.

0,1144 g gaben 10,55 ccm N bei 18° und 758 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{10}O_3N_2$:		Gefunden:
N	10,53	10,57 %.

Die Verbindung wird von verdünntem Alkali bei Zimmertemperatur leicht verseift, langsam auch von konzentrierter Salzsäure. Die Salze des Phenylenoxamids setzen sich mit Benzoylchlorid nicht in gewünschter Weise um. Eine Acetylverbindung konnte auf keine Weise erhalten werden.

Oxydihydrochinoxalin (VIII).

2 g Phenylenoxamid wurden mit 100 ccm verdünnter Salzsäure und granuliertem Zink bis zur Lösung der Substanz und dann noch $^1/_2$ Stunde erhitzt, wobei stets lebhafte Wasserstoffentwicklung stattfinden soll. Die filtrierte Lösung sondert beim Stehen das Reduktionsprodukt in langen Nadeln ab, die durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt wurden. Bei stärkerer Reduktion mit amalgamiertem Zink erfolgt keine weitergehende Einwirkung. Zuweilen scheidet sich statt der freien Substanz ein Zinksalz ab, welches durch Erhitzen mit Ammoncarbonatlösung zerlegt wird. Die Substanz zeigt Schmelzpunktserscheinungen bei 93—94°, dann bei 132—133°,

färbt sich weiter allmählich gelb bis braun und schmilzt teilweise bei 153—155°, ganz gegen 180°.

0,0765 g gaben 12,6 ccm N bei 16° und 750 mm.

Berechnet für $C_8H_8ON_2$:		Gefunden:
N	18,92	18,85 %.

Die Verbindung und ihre Lösungen färben sich leicht; die Identität mit der beschriebenen Substanz[1]) wurde auch durch den Vergleich der Acetylverbindung bestätigt.

Benzoylenharnstoffnatrium.

Benzoylenharnstoff[2]) wurde durch Zusammenschmelzen von Harnstoff mit Anthranilsäure erhalten, mit wenig Eisessig erhitzt, filtriert und der Rückstand aus Wasser krystallisiert. Das Natriumsalz wurde wie das Kaliumsalz durch Versetzen der alkoholischen Lösung mit 10 prozent. alkoholischer Natronlauge erhalten.

0,1866 g gaben 0,073 g Natriumsulfat.

Berechnet für $C_8H_5O_2N_2Na$:		Gefunden:
Na	12,5	12,67 %.

Benzoylenharnstoffsilber.

Das Silbersalz, welches in der heißen wäßrigen Lösung des Harnstoffes auf Zugabe von Silberacetatlösung als gelbe Fällung entsteht, hat keine normale Zusammensetzung (Ag: Ber. 40,12, Gef. 28,72). Wenn man dagegen Silbernitrat nimmt und Ammoniak zutropft, so fällt ein weißes amorphes Silbersalz aus.

0,1356 g gaben 0,0543 g Silber.

Berechnet für $C_8H_5O_2N_2Ag$:		Gefunden:
Ag	40,12	40,05 %.

Benzoylierung des Benzoylenharnstoffs.

Der Harnstoff wird in der vierfachen Menge Pyridin mit 3 Mol. Benzoylchlorid zusammengebracht und 1 Stunde auf dem Wasserbade mäßig erwärmt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsprodukt durch Wasser und verdünnte Salzsäure

[1]) Ber. **19**, 8 (1886); **41**, 800 (1908).
[2]) Ber. **2**, 416 (1869).

ölig abgeschieden, krystallisiert aber nach Abgießen der wäßrigen Schicht beim Behandeln mit Alkohol. Man verrührt $^1/_4$ Stunde mit verdünntem Alkali, wobei ein Teil in Lösung geht (Filtrat F). Das Ungelöste wird aus Alkohol mehrfach umgelöst und bildet dann kleine verwachsene Nadeln vom Schmp. 153—154°. Es ist Dibenzoylenharnstoff.

0,1396 g gaben 9,4 ccm N bei 18° und 746 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{14}O_4N_2$:		Gefunden:
N	7,57	7,59 %.

Die Substanz ist im allgemeinen leicht löslich. Sie wird durch Erhitzen mit Salzsäure nicht gespalten, dagegen durch zweistündiges Kochen mit Natronlauge. Erhitzt man mit stark verdünnter Natronlauge bis zur Lösung, so läßt sich durch Ansäuern die Monobenzoylverbindung erhalten. Sie ist auch in dem Filtrat F enthalten, fällt mit verdünnter Säure aus und krystallisiert aus Alkohol in seidenglänzenden Nadeln, welche bei 206° unter Zersetzung und Gasentwicklung schmelzen und leicht löslich sind.

0,0719 g gaben 6,8 ccm N bei 20° und 740 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{10}O_3N_2$:		Gefunden:
N	10,53	10,48 %.

Die Verbindung gibt in alkoholischer Lösung mit 10 proz. alkoholischer Natronlauge ein krystallinisches Salz.

0,0935 g gaben 0,0231 g Natriumsulfat.

Berechnet für $C_{15}H_9O_3N_2Na$:		Gefunden:
Na	7,99	8,00 %.

Diese Substanz liefert beim $^1/_2$ stündigen Erhitzen mit Benzol und Benzoylchlorid das vorhin beschriebene Dibenzoylderivat.

Wird Benzoylenharnstoffnatrium in Benzol mit Benzoylchlorid erhitzt, so erfolgt Umsetzung erst bei zweistündigem Erhitzen im Rohr auf 120°. Man filtriert, digeriert zunächst mit Wasser und kocht dann mit Wasser aus, um unveränderten Harnstoff zu entfernen. Der Rückstand erweist sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol als Monobenzoylenharnstoff. Ausbeute 30%.

Das Silbersalz setzt sich etwas leichter um; nach zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wird mit Benzol

extrahiert, aus dem sich die Monobenzoylverbindung neben Benzoylenharnstoff abscheidet.

2-Phenyl-4-oxychinazolin.

Man vermischt Benzoylanthranilsäure mit der äquivalenten Menge Harnstoff und erhitzt 2 Stunden auf 140—150°. Die Schmelze wird unter Ammoniak-, Kohlendioxyd- und Wasserentwicklung allmählich fest. Das Produkt wird mit Alkohol bis zur Lösung erhitzt, man filtriert und krystallisiert die sich ausscheidenden Nadeln nochmals aus Alkohol um. Ausbeute etwa 60 %, nebenher entsteht Benzoylenharnstoff und eine rote, amorphe Substanz.

0,0794 g gaben 8,85 ccm N bei 19° und 746 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{10}ON_2$:		Gefunden:
N	12,61	12,51 %.

Der Vergleich mit der nach Körner[1]) aus Benzoylaminobenzamid erhaltenen Verbindung ergab die Identität.

Isomerer Benzoylbenzoylenharnstoff (IX) (Kloss).

Gleiche Moleküle Anthranilsäure und Benzoylharnstoff wurden im Ölbade 1 Stunde auf 100° erhitzt; die hellbraune Schmelze wurde durch Verreiben mit Alkohol vom Ausgangsmaterial befreit; man erwärmt den fast weißen Rückstand mit stark verdünntem Ammoniak und filtriert, beim Erkalten scheidet sich ein Ammoniumsalz aus, welches mit Essigsäure zerlegt wird. Die Substanz krystallisiert aus Eisessig in farblosen Nadeln vom Schmp. 216—217° unter Gasentwicklung; in Alkohol, Benzol und Ligroin ist die Verbindung sehr schwer löslich.

0,0421 g gaben 3,75 ccm N bei 17° und 754 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{10}O_3N_2$:		Gefunden:
N	10,53	10,40 %.

Durch Lösen in verdünnter Natronlauge wird die Benzoylgruppe abgespalten; man erhält nach dem Ausfällen reinen Benzoylenharnstoff.

Versucht man Benzoylenharnstoff zu acetylieren, so erhält man stets eine braune, amorphe Substanz. Bei der Umsetzung

[1]) Dies. Journ. [2] **36**, 155 (1888).

des Natrium- und Silbersalzes mit den Acylchloriden wurde Benzoylenharnstoff zurückgebildet.

Benzoylbenzazimid (Buchwaldt).

Man erhitzt 1,7 g Natriumbenzazimid in 17 g Toluol mit 1,5 g Benzoylchlorid $1^1/_2$ Stunden im Ölbade rückfließend. Die Lösung färbt sich dunkelgelb; nach dem Filtrieren zieht man noch mit heißem Toluol aus und dampft das Lösungsmittel zu etwa $^2/_3$ ab. Die auskrystallisierende Benzoylverbindung ist im allgemeinen leicht löslich, weniger in Äther und Ligroin. Sie wurde aus Benzol und dann aus Ligroin umkrystallisiert und schmolz bei 132—133°. Beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge wird Benzazimid zurückgebildet. Aus dem Silbersalz, welches mit Silberacetat in heißer wäßriger Lösung dargestellt wurde und farblos ist, wurde nach der Umsetzung in heißem Benzol beim Abkühlen zunächst etwas regeneriertes Benzazimid und dann dasselbe Derivat erhalten.

0,1264 g gaben 18,6 ccm N bei 18° und 756 mm.

Berechnet für $C_{14}H_9O_2N_3$:		Gefunden:
N	16,73	16,82 %.

Acetylbenzazimid.

Sowohl beim Natrium- wie beim Silbersalz findet die Umsetzung in Benzol mit der berechneten Menge Acetylchlorid schon bei Zimmertemperatur unter Erwärmen statt und wird nach längerem Stehen durch kurzes Erhitzen vervollständigt. Die konzentrierten Filtrate scheiden die Acetylverbindung in hellgelben Nadeln ab, welche im allgemeinen leicht löslich ist, aus heißem Wasser und dann aus Ligroin umkrystallisiert wurde und bei 165° schmilzt. Ausbeute etwa 40 %. Von verdünnter Natronlauge wird die Substanz sehr leicht gelöst und zerlegt.

0,1284 g gaben 0,2685 g CO_2 und 0,0438 g H_2O.
0,0416 g „ 8,1 ccm N bei 21° und 755 mm.

Berechnet für $C_9H_7O_2N_3$:		Gefunden:
C	57,14	57,02 %
H	3,70	3,82 „
N	22,22	21,9 „ .

Methylbenzazimid.

Während das Natriumsalz des Benzazimids sich erst bei 110—120° mit Jodmethyl umsetzt, reagiert das Silbersalz in der fünffachen Menge Methylalkohol mit Jodmethyl schon bei Zimmertemperatur; nach 2 Tagen war die Einwirkung beendet. Man filtriert, zieht den Rückstand mit warmem Methylalkohol aus und konzentriert das Filtrat weitgehend. Der Schmelzpunkt der auskrystallisierten Substanz lag zunächst etwas niedriger, stieg aber beim Umkrystallisieren auf 123° und war nach der Mischprobe identisch mit der beschriebenen Substanz[1]), so daß eine isomere Verbindung nicht vorhanden zu sein scheint.

0,1217 g gaben 27,9 ccm N bei 19° und 757 mm.

Berechnet für $C_8H_7ON_3$:		Gefunden:
N	26,08	26,13 %.

Carbäthoxybenzazimid.

1,7 g Benzazimidnatrium in 7 g Benzol setzen sich mit 1,2 g Chlorkohlensäureester schon bei Zimmertemperatur unter Temperatursteigerung um. Nach 1 Stunde wurde noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und heiß filtriert. Das Filtrat schied auf Zusatz von Petroläther das zuerst ölige, dann erstarrende Umsetzungsprodukt ab. Man verreibt mit Sodalösung, um etwas Benzazimid zu entfernen, wäscht aus und krystallisiert die trockene Substanz aus Benzol und dann aus Ligroin um. Die heiße Lösung des letzteren trübt sich beim Erkalten milchig und sondert dann die Substanz in feinen Nädelchen ab. Beim längeren Stehen findet eine Krystallveränderung statt, wobei die feine Ausscheidung innerhalb 3 Tagen in derbe stäbchenartige Krystalle übergeht, welche aber den gleichen Schmp. 65—66° zeigen. Bei Wiederholung der Krystallisation erfolgt dieselbe Erscheinung. Von verdünnter Lauge wird die Substanz unter Bildung von Benzazimid zerlegt.

Die Umsetzung von 2,5 g Silbersalz in 10 g Benzol mit 1,2 g Chlorkohlensäureester erfolgte innerhalb zweier Tage bei Zimmertemperatur. Eine isomere Verbindung bildete sich nicht; nach erfolgter Reinigung wurde dasselbe Carbäthoxybenzazimid erhalten.

[1]) Dies. Journ. [2] **37**, 438 (1888).

0,1454 g gaben 0,2914 g CO_2 und 0,0547 g H_2O.
0,1160 g „ 19,1 ccm N bei 19° und 750 mm.

Berechnet für $C_{10}H_9O_3N_3$:		Gefunden:
C	54,79	54,80 %
H	4,11	4,24 „
N	19,2	18,94 „ .

Übergang in Carbonylsalicylamid.

Wird das Carbäthoxybenzazimid mit der zehnfachen Menge verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade erhitzt, so findet eine Spaltung statt. Die Verbindung geht zuerst in Lösung und dann beginnt schon in der Wärme die Ausscheidung von Krystallen in einer Ausbeute von ungefähr 40% (Filtrat G). Sie sind in Äther, Chloroform, Benzol schwer, in Alkohol–Eisessig leichter löslich. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und dann aus Wasser erhält man farblose Blättchen, welche bei 224—225° unter lebhafter Gasentwicklung und Bräunung schmelzen.

0,1846 g gaben 0,3992 g CO_2 und 0,0515 g H_2O.
0,0843 g „ 6,2 ccm N bei 16° und 757 mm.

Berechnet für $C_8H_5O_3N$:		Gefunden:
C	58,89	58,98 %
H	3,07	3,1 „
N	8,59	8,65 „ .

Die Substanz erwies sich als identisch mit Carbonylsalicylamid. Das Filtrat G schied beim Stehen feine Nadeln von nicht ganz reiner Salicylsäure ab, die auch bei der Einwirkung von Salzsäure auf Methylbenzazimid neben Methylamin von Weddige und Finger erhalten worden war.

Reduktion des Benzazimids.

Bei der Einwirkung verschiedener Reduktionsmittel blieb die Verbindung in der Hauptsache unverändert, doch konnten mehrere Male beim Erhitzen einer Lösung in Wasser und Ammoniak mit Zinkstaub im Reagenzglase und Versetzen des Filtrates mit Essigsäure bis zur Lösung der zuerst entstandenen Fällung beim Stehen Krystalle erhalten werden, die sich durch Vergleich als identisch mit o-Hydrazinobenzoesäureanhydrid erwiesen; es gelang aber nicht, die Versuchsbedingungen in stets reproduzierbarer Weise festzulegen.

Über das Gesetz der Periodizität und die Theorie der cyclischen ungesättigten Verbindungen.

Von

P. Petrenko-Kritschenko.

(Eingegangen am 27. Mai 1925.)

In meinen Abhandlungen in russischer Sprache[1]) habe ich folgende Regel über das Aufeinandereinwirken der Teile eines Moleküls aufgestellt: Bei Annäherung und Anhäufung gewisser Atome und Gruppen im Molekül treten Veränderungen ihres gewöhnlichen Einflusses auf; derselbe vermindert sich allmählich bis auf Null und kann sogar bei größerer Intensität in den entgegengesetzten Einfluß übergehen. Eigentlich sind diese Tatsachen schon längst bekannt, aber sie sind nicht nach Gebühr gewürdigt worden.

Vorerst wollen wir den Einfluß von Gruppen, die der Struktur nach entfernt stehen, feststellen. A. v. Baeyer hat den Einfluß der Einführung von Hydroxylen in Parastellungen auf die basischen Eigenschaften des Triphenylcarbinols nachgewiesen.[2]) Der Vergleich zeigt, daß das Verhältnis der Einflüsse der einzelnen Gruppen dem „Potenzgesetz“ unterworfen ist, das heißt der Einfluß zweier Hydroxylgruppen wird durch die zweite Potenz, der Einfluß dreier — durch die dritte Potenz ausgedrückt.

Ostwald versuchte dieses Gesetz auf das Verhältnis der Konstanten von Mono-, Di- und Trichloressigsäuren anzuwenden.[3]) Die Konstante der Monochloressigsäure erwies sich aber im Verhältnis zu Essigsäure doppelt so groß, als sich nach der Formel $\sqrt[3]{CCl_3COOH : CH_3COOH}$ berechnet. Die Ein-

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **54**, 447 (1923); Wissenschaft und Technik **2**, 1 (1923), Odessa.

[2]) Gesammelte Werke II, 886; Brand, dies. Journ. [2] **109**, 34 (1925).

[3]) Z. f. phys. Chemie **3**, 194 (1889).

Einfachheit der Verhältnisse, die bei entfernt gelegenen Gruppen obwaltet, nimmt also bei ihrer Annäherung einen anderen Charakter an. Aus der Berechnung Ostwalds kann man folgern, daß die Anhäufung von Chloratomen zur Verminderung ihres Einflusses führt, wenn auch schwächer als bei anderen Elementen.

Wenden wir uns nun zu Beispielen von Veränderungen des Einflusses bei Annäherung und Anhäufung, bei denen die Verhältnisse noch klarer liegen:

$$NH_2.C_6H_4-C_6H_4.NH_2 \qquad C_6H_5NH.NHC_6H_5.$$

Beim Übergang von Benzidin zum Hydrazobenzol verschwinden, dank dem Kontakte der Amingruppen, die basischen Eigenschaften. Dasselbe wiederholt sich auch bei NH_3 und $NH_2—NH_2$. Die Sättigungswärme mit Salzsäure beträgt bei NH_3 + 12,4, bei $NH_2—NH_2$ + 5,2.

Während bei großen Entfernungen im Molekül NH_2 und OH durch gegenseitige Beeinflussung ihre typischen Reaktionen nicht verändern, sind bei $NH_2.OH$ die gewöhnlichen Reaktionen des Hydroxyls, zum Beispiel die Reaktion mit PCl_5, nicht vorhanden.

Der Einfluß der Auxochrome ist verschieden; er hängt davon ab, ob sie sich dem Chromophor unmittelbar anschließen, oder durch einige Atome von ihm getrennt sind.

$$CH_2=CH.CH_2X \qquad CH_2=CHX \qquad CH_2=CX_2.$$

In der ersten Verbindung ist das Halogen aktiv, in der zweiten, bei Kontakt mit der Doppelbindung, fällt die Aktivität, in der letzten, bei Anhäufung der Halogene, tritt die Aktivität wieder hervor. Diese Reihe erinnert bis zu einem gewissen Grade an das große Gebiet von Tatsachen, das von Vorländers Regel über die Aktivität der Wasserstoffatome — E=E.E.EH E=E.EH E=EH[1]) umfaßt wird. Hier findet ebenfalls ein Umschlag der Verhältnisse statt.

$$(C_6H_5)_3C—OH \qquad (C_6H_5)_3C—C<^{(C_6H_5)_2}_{OH}.$$

In der ersten Verbindung ruft die Anhäufung der Phenylgruppen die Aktivität des Hydroxyls hervor, die Addition einer

[1]) Ber. 34, 1633 (1901).

zweiten Gruppe mit drei Phenylen drückt sie beinahe auf Null herab.[1]) Diese Tatsachen könnte man vom Standpunkte Werners[2]) und Tschitschibabins[3]) aus beurteilen, welch letzterer eine fast vollständige Sättigung der Kohlenstoffwertigkeiten durch drei Phenyle annimmt. Aber diesem Standpunkte widersprechen die Beständigkeit der Verbindung $C(C_6H_5)_4$ und andere Tatsachen.[4])

Dies ganze Gebiet komplizierter Verhältnisse läßt sich durch meinen Hinweis auf den Einfluß der Anhäufung leicht erklären.

Betrachten wir nun die Zerfallserscheinungen von Kohlenstoffketten. Zahlreiche Verbindungen von der Art $CO(CH_2)_nCO$ — zweibasische Säuren, Ketonsäuren, Diketone sind nur dann beständig, wenn $n > 2$ oder $n = 2$. Bei $n = 1$ treffen wir auf unbeständige, leicht zersetzliche Verbindungen. Man könnte erwarten, daß bei noch größerer Annäherung der Carbonylgruppen, wenn $n = 0$ ist, die Unbeständigkeit ihren Höhepunkt erreicht. Keine Spur!: Verbindungen der letzteren Art sind ziemlich beständig.

Die hier gekennzeichnete Veränderung im Charakter des Einflusses, wenn nämlich die Reaktivgruppen in unmittelbare Berührung kommen, hat einen allgemeinen Charakter. Diese Regelmäßigkeit erklärt Tatsachen, die von einem anderen Standpunkte aus ganz unbegreiflich sind. So hat die Schule Ostwalds aus einer großen Reihe von Beobachtungen den Grundsatz abgeleitet, daß bei zweibasischen organischen Säuren die Dissoziation des zweiten Carboxyls um so geringer ist, je stärker die Dissoziation des ersten ist, und je näher die Carboxyle zueinander stehen. Man könnte folglich erwarten, daß die Dissoziation des zweiten Carboxyls der Oxalsäure, dank der unmittelbaren Berührung der Carboxyle, sich als sehr gering erweisen wird. In Wirklichkeit ist sie 17 mal größer, als bei dem zweiten Carboxyl der Malonsäure. Dieses als Ausnahme bezeichnete Verhältnis, nach Ostwalds Hypothese

---

[1]) Ber. **55**, 2285 (1922).
[2]) Thiele, Ann. Chem. **319**, 314 (1901); Werner, Ber. **39**, 1278 (1906).
[3]) Dies. Journ. [2] **86**, 381 (1912).
[4]) Baeyer, Ber. **42**, 2624 (1909).

unerklärlich, ist eines der Beispiele für die Gültigkeit der Regel von dem Einfluß der Annäherung.

Nach diesen Betrachtungen mehr qualitativen Charakters wollen wir uns nun den Zahlen zuwenden, den Eigenschaften, deren Intensität gemessen werden kann.

Zunächst wollen wir den Einfluß der Gruppen auf den Säuregrad je nach der Stellung betrachten. Es ist schon lange festgestellt, daß dieser Einfluß besonders intensiv an α-, geringer an β- und noch geringer an γ-Stellen sei. Aber es hat wohl kaum jemand beachtet, daß bei Annäherung zum Carboxyl der Einfluß einiger Gruppen im Vergleich mit anderen sich stark vermindert. Während auf größeren Entfernungen der Einfluß von Cl, COOH, OH und C_6H_5 in Molekülen einbasischer Säuren, durch nahstehende Zahlen ausgedrückt wird, finden wir den Einfluß der letzten beiden Gruppen, an den dem Carboxyl nächsten Stellen, stark vermindert.

Das Konstantenverhältnis an β-Stellen ist:

Cl	1
COOH . . .	0,38
OH	0,37
C_6H_5. . . .	0,27.

Das Konstantenverhältnis an α-Stellen ist:

Cl	1
COOH . . .	0,4
OH	0,09
C_6H_5. . . .	0,03.

Damit wird eine Veränderung des Wesens ihres Einflusses angedeutet.

Bringen wir jetzt diese Gruppen in unmittelbare Verbindung mit dem Carboxyl: COOH—COOH, $CO\langle^{OH}_{OH}$ und C_6H_5COOH. Das Hinzufügen von COOH erhöht den Säuregrad stark. Dagegen bewirkt die Einführung der letzten Gruppen eine Abschwächung des Säuregrades, obgleich sie an α- und β-Stellen die Konstante verstärken.

Das Konstantenverhältnis ist:

CH_3COOH. . . .	1	HCOOH	1
$CH_2OHCOOH$ . .	8	$CO\langle^{OH}_{OH}$	$<0{,}01$
$C_6H_5CH_2COOH$ . .	3	C_6H_5COOH . . .	0,2.

Gruppen sauren Charakters, $—C_6H_5$ und OH, in den nächstliegenden Stellungen wirken wie basische Faktoren und schwächen den Säuregrad ab. Die Schwäche der Kohlensäure im Vergleich zur Ameisensäure ist von van't Hoff[1]) als eine nicht erklärbare Tatsache hingestellt worden. Ich kann ebenfalls keine Erklärung dafür geben, doch sehe ich in dieser Tatsache das Auftreten eines allgemeinen Gesetzes — des Gesetzes der Veränderung der Eigenschaften bei Annäherung.

Die angeführten Verhältnisse tragen einen allgemeingültigen Charakter und beziehen sich nicht nur auf organische Säuren, sondern auch auf Mineralsäuren. Vielbasische Mineralsäuren sind schwächer, als die entsprechenden weniger basischen.

Saure Faktoren verlieren bei Annäherung ihre normalen Eigenschaften und wirken wie basische. Diese Reihe von Verhältnissen kann durch eine entgegengesetzte ergänzt werden. Basische Faktoren können bei Annäherung wie saure wirken. Schon Rose hat darauf hingewiesen, daß vielbasische Laugen schwächer sind, als einbasische.[2]) Ich führe ein Beispiel dieser Verhältnisse aus der Arbeit von Bredig über Diamine an.[3]) Obgleich Bredig bei Erklärung seiner Beobachtungen einen anderen Standpunkt einnimmt, illustriert das von ihm gesammelte Material ganz vortrefflich die Regel, die ich einführe.

Verhältnis der Konstanten:

NH_3	0,0023	1
$NH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$	0,035	15
$NH_2CH_2CH_2NH_2$	0,0085	3
$NH_2.NH_2$	0,00027	0,1 .

[1]) Vorlesungen über theor. und phys. Chemie III, 134 (1900).

[2]) Das Sinken basischer, sowie saurer Eigenschaften, bei Wiederholung der Funktionen, erklärte Ostwald durch elektrochemische Verhältnisse der hemmenden Wirkung, welche die bereits vorhandene Ladung auf die Bildung neuer ausübt (Lehrbuch II, 1, 797 und 802). Diese Auslegung ist aber nur auf die Dissoziation der zweiten, jedoch nicht der ersten Funktion anwendbar. Dabei kennzeichnet den Begriff der „Stärke" hauptsächlich der Charakter der ersten Funktion. Vorländer erklärt viele Tatsachen in dieser Gruppe durch Ungesättigtheit [Ann. Chem. **320**, 114 ff. (1902)]. Schwerlich aber läßt sich der Unterschied zwischen **HCOOH** und H_2CO_3 und vieler anderen durch Ungesättigtheit deuten.

[3]) Zeitschrift f. phys. Chemie **13**, 289 (1894).

Alle diese Beispiele zeigen, daß das Auftreten basischer Eigenschaften bei den Jodoniumverbindungen, die bei einer Vereinigung von sauren Gruppen zutage treten, und die bei den Chemikern so großes Erstaunen hervorgerufen haben, nicht etwas vollständig Abgesondertes ist. Analoge Übergänge, wenn auch nicht so scharf ausgeprägte, findet man oft.

Kehren wir nun zurück zu dem festgestellten anomalen Einfluß des Hydroxyls an α-Stelle und im Kontakt mit mehrwertigen Elementen. Während in anderen Situationen der Übergang des Hydroxyls in die Äthergruppe mit Abschwächung der sauren Eigenschaften, oder höchstens einer leichten Steigerung derselben verbunden ist, z. B.:

Salicylsäure	0,102	1
Methylsalicylsäure	0,008	0,07

führt die Verätherung des an dieser Stelle anomal wirkenden Hydroxyls zu merklicher Verstärkung der sauren Eigenschaften:

$CH_2OH.COOH$	0,015	1
$CH_2OCH_3.COOH$.	0,033	2
$O<\begin{matrix}CH_2COOH\\CH_2COOH\end{matrix}$	0,11	7.

Ich berufe mich auf die noch überzeugender wirkenden Tatsachen dieser Art, die Rimbach und Zey bezüglich der Bor- und Molybdänsäuren[1]) festgestellt haben. Dies Verhalten tritt sehr eindrucksvoll bei der den Analytikern bekannten Wirkung des Glycerins auf die Eigenschaften des Borax zutage. Nach Zusatz von Glycerin wird infolge von Esterbildung die alkalische Boraxlösung sauer.

Diese Tatsachen werfen ein neues Licht auf die Zusammensetzung und Eigenschaften vieler Polymineralsäuren. Die sauren Eigenschaften verstärken sich beim Übergang in die Anhydrosäuren. Die beständigen Salze entsprechen deshalb nicht den einfachen schwachen, sondern den stärkeren Polysäuren.[2])

Somit führt die Verätherung der Moleküle, welche die Anhäufung der Hydroxylgruppen vermindert, zu Erhöhung der Funktionsintensität. Dagegen rufen Verbindungen anderer Art, zum Beispiel Polymerisation oder Assoziation, die mit einer

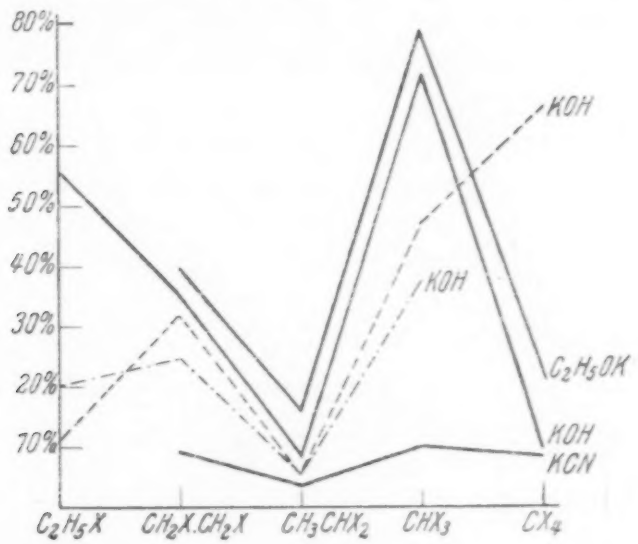
[1]) Zeitschrift f. phys. Chemie **100**, 393.

[2]) Eine andere Erklärung vgl. Hantzsch, Z. f. Elektrochemie **29**. 221 (1923).

Annäherung gleichartiger Gruppen verbunden sind, einen Niedergang der Funktionsintensität hervor. Dadurch erklären sich die anomal schwach sauren Eigenschaften des Wassers, der Fluorwasserstoffsäure, sowie die Eigentümlichkeiten des Status nascendi.

Das alles sind Verhältnisse, welche sich aus dem Vergleich der in der Literatur bekannten Tatsachen ergeben.

Sie alle bestätigen die Regel von der Veränderung der Eigenschaften bei Annäherung und Anhäufung aktiver Gruppen.



——— Chloride – – – – Bromide –·–·–· Jodide

Kurven, welche dieses Verhalten ausdrücken, haben einen wellenförmigen Charakter. Manchmal kann man nicht die ganze Welle, sondern nur Teile derselben beobachten, welche in dem Fehlen einfacher Proportionalität bei Veränderung der Intensität chemischer Faktoren zum Ausdruck kommen. In manchen, bis jetzt nicht häufigen, Fällen kann man eine periodische Wiederholung solcher Wellen beobachten. Zu solchen Ergebnissen bin ich durch das Studium der Aktivität von Halogenderivaten des Methans und Äthans gelangt. Die Einzelheiten dieser Arbeit werden nächstens in der Zeitschrift für physikalische Chemie veröffentlicht werden.[1]) Vorstehend will

[1]) Band 116, S. 313. Bei Bestimmung der Geschwindigkeit der Wechselwirkung von C_2H_5Cl mit KOH ist in der Berechnung leider ein

ich nur die Kurven wiedergeben, die die Geschwindigkeiten der Umsetzung mit KOH, C_2H_5OK und KCN darstellen.

Ich sehe die Gesamtheit dieser Tatsachen als Auftreten des periodischen Gesetzes bei Derivaten ein und desselben Elementes an. Volle periodische Kurven sind eine seltene Erscheinung, jedoch lassen sich oft einzelne Wellen oder ihre Teile beobachten.

Cyclische ungesättigte Verbindungen.

Betrachten wir jetzt die Anwendung der Regel über den Einfluß der Annäherung und Anhäufung aktiver Gruppen bei cyclischen Verbindungen.

Bambergers Versuch, die zentrische Formel bei Verbindungen mit kondensierten Kernen anzuwenden, verlor nach der Kritik von Ciamician[1]) und Marckwald[2]) erheblich an Bedeutung. Die Oscillationsformel von Kékulé und die Hypothese der Partialvalenzen von Thiele kamen zum Scheitern infolge der Arbeit von Willstätter über Cyclooctatetraen.[3])

Willstätter versucht die zentrische Formel bei cyclischen Verbindungen mit folgender Abänderung anzuwenden: die zentrische Bindung ist nur dann möglich, wenn die Valenzen bis zum Mittelpunkt des Moleküls reichen. Das ist zwar für Benzol möglich, jedoch für Cyclooctatetraen, dank der Molekulargröße, unmöglich. Daher besitzt letzteres keine aromatischen Eigenschaften.

Diese Hypothese Willstätters läßt bei logischer Entwicklung erwarten, daß die aromatischen Eigenschaften und die Stabilität im Molekül des Cyclobutadiens besonders stark ausgeprägt sein müßten. Inzwischen haben aber Experimente von Willstätter selbst gezeigt, daß unter den Bedingungen, bei welchen man Benzol und Cyclooctatetraen erhalten kann,

---

Fehler gemacht worden. Somit muß in der Zeichnung die ununterbrochene gerade Linie von 55,3% bis 34,4° — $CH_2X.CH_2X$ — gestrichen werden und statt ihrer eine Gerade von 20 (C_2H_5Cl) bis 34,4 eingefügt werden. P. P.

[1]) Ber. **24**, 2122 (1891); **26**, 1711 (1893).

[2]) Ann. Chem. **274**, 331 (1894); **279**, 1 (1894).

[3]) Ber. **44**, 3423 (1911).

sich Cyclobutadien nicht bildet, da es sich gleich in Acetylen verwandelt.[1])

Somit ist auch dieser Versuch einer theoretischen Auslegung der Eigenschaften cyclischer Verbindungen nicht ganz gelungen.

Man muß sich daher der Meinung eines der Beobachter dieses Gebietes anschließen, daß der Unterschied zwischen der aromatischen Reihe und den ungesättigten aliphatischen Verbindungen in unseren Formeln nicht zum Ausdruck kommt.[2]) Die chemischen Formeln entstanden auf Grund von Beobachtungen über die Isomerieverhältnisse, und enthalten nichts über die Eigenschaften. Nur umfassende Versuche und die Gesetzmäßigkeiten, die sich aus ihnen ableiten lassen, erlauben uns, den Formeln einen umfassenderen Inhalt zu verleihen, so daß wir mit Hilfe unserer Schemata die Mannigfaltigkeiten der uns umgebenden Welt zu erklären vermögen.

Ich will den Versuch machen, die Eigenschaften aromatischer und der ihnen nahestehenden cyclischen Verbindungen zu erklären, ohne neue Formeln und ergänzende Hypothesen, indem ich nur die allgemein angenommenen Schemata und die allgemeine Regelmäßigkeit, die in dieser Abhandlung durchgeführt wird, benütze.

Die eng benachbarte Stellung der Doppelbindungen in konjugierten Systemen erklärt ihren Unterschied von weiter abgelegenen ungesättigten Bindungen. Als Ausgangspunkt für das Weitere wird der in der Literatur schon längst festgestellte Grundsatz angewendet, daß bei Schließung des Ringes der Einfluß der Doppelbindungen wächst.[3]) Man muß dabei berücksichtigen, daß in verschiedenen Ringen der Einfluß nicht gleich stark ist, und daß er beim Entstehen der Verbindungen mit kondensierten Kernen besonders an den α-Stellen wächst. Dann ergibt sich die Möglichkeit, von einem Standpunkte aus eine große Reihe von Tatsachen zu umfassen.

Untersuchen wir diese Tatsachen genauer.

---

[1]) Ber. **38**, 1992 (1905); Faworsky, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **54**, 310 (1922).

[2]) Henrich, Theorien der organischen Chemie. 5. Aufl., 30.

[3]) Ber. **39**, 3046 (1906); **47**, 1428, 1435 (1914).

Beginnen wir mit dem konjugierten System. Als Analogen für ihn können Vinylhalogenverbindungen dienen: $CH_2{=}CHX$. Das Halogen spielt die Rolle einer analogen Doppelbindung im konjugierten System. Wie dort, so tritt auch hier, dank dem Einflusse der Nebengruppen in naheliegenden Stellungen, Inaktivität auf.

$$C{=}C{-}C{=}C \qquad C{=}CX \ .$$

Ebenso wie bei weiterer Entfernung der Doppelbindungen, so verschwindet auch bei weiterer Entfernung des Halogens von der Doppelbindung die Inaktivität. Als Beispiel dienen die nicht konjugierten Systeme und die Allylverbindungen $CH_2{=}CH.CH_2X$. Daß in den Vinylverbindungen, analog dem konjugierten System, nicht nur der Halogen, sondern bis zu einem gewissen Grade auch die Doppelbindung inaktiviert wird, zeigt der Vergleich mit den Additionsreaktionen der Allylverbindungen. Die Additionen an die letzteren verlaufen viel schneller, als bei den Vinylverbindungen.[1])

Somit haben das konjugierte System und die Vinylhalogenverbindung vielerlei Ähnlichkeit. Das, was Thiele als Partialvalenzen erklärt, ist das Auftreten einer allgemeinen Gesetzmäßigkeit: die Veränderung der Eigenschaften bei Annäherung.

Wenden wir uns zu noch größerer Konzentration der Halogene in der Verbindung $CH_2{=}CX_2$. Die Aktivität wächst von neuem. Wir finden hier einen Umschlag der Verhältnisse der nach einer gewissen Intensität auftritt.

$CH_2{=}CH.CH_2X$	$CH_2{=}CHX$	$CH_2{=}CX_2$
aktiv	inaktiv	aktiv.

Bei Anhäufung von Doppelbindungen wird, dank ihrem schwächeren gegenseitigen Einfluß, solch ein Umschlag nicht beobachtet, und das gekreuzte System unterscheidet sich wenig vom konjugierten. Wenn man aber das System konjugierter Bindungen in einen Ring einführt, so nähern sich die Doppel-

---

[1]) In meinem Laboratorium werden systematisch Beobachtungen der Reaktionsgeschwindigkeiten bei Addition durchgeführt. Infolge der ungünstigen Verhältnisse wird die Beendigung der Arbeit lange Zeit erfordern.

bindungen, und ihr gegenseitiger Einfluß wächst. Auf diesem Gebiet ist ein Umschlag der Verhältnisse möglich.

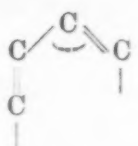
Wenden wir uns zu der Aufklärung des Einflusses cyclischer Bindung.

Natürlich ist der erste Gedanke, der einem beim Vergleich der Eigenschaften von

Cyclooctatetraen	Benzol	Cyclobutadien
aktiv	inaktiv	aktiv

kommt, die Erklärung dieser Verhältnisse durch Verschiedenheit der Spannung. Nach van't Hoff werden die auftretenden Spannungswinkel zu $-80°$ $+30°$ $+140°$ berechnet. In reinem Zustande kann man den Einfluß der Spannung an den Polymethylenen beobachten. Jedoch finden wir dort nirgends aromatische Eigenschaften; sogar das Umgekehrte: der Übergang in Polymethylene ist mit dem Verlust der aromatischen Eigenheiten verbunden. Augenscheinlich erklärt die cyclische Bindung an und für sich die uns interessierenden Verhältnisse nicht. Nötig ist Kombination mit den Doppelbindungen.

Wir wollen nunmehr die Winkelverhältnisse in verschiedenen Ringen berechnen.



Die Doppelbindungen stehen sich am nächsten im Cyclobutadien [90°]; beim Größerwerden der Winkel [120°, 135°] wachsen dann die Entfernungen. Geht man umgekehrt von achtgliedrigen Ringen zu sechsgliedrigen und viergliedrigen über, so finden wir eine allmähliche Annäherung der Doppelbindungen und deren wachsendem gegenseitigen Einfluß. Der größere Einfluß der Doppelbindungen in Ringen mit einer geringeren Zahl Cycloatome wird ausgezeichnet durch die Arbeit Thieles erwiesen.[1]) Er fand, daß der Methylenrest im Cyclopentadien aktiv, jedoch im Cycloheptatrien inert ist.

Folglich haben wir es beim Übergang vom Cyclooctatetraen zum Benzol und Cyclobutadien, wie die Winkelberechnungen

[1]) Thiele, Ann. Chem. **319**, 226 (1901); Vorländer, Ann. Chem. **320**, 119 (1902).

ergeben, mit ununterbrochener Annäherung der Doppelbindungen zu tun.[1])

Das Anwachsen des Einflusses führt dank seiner größeren Intensität zu einem Umschlag der Verhältnisse — die Aktivität einer Achtgliederverbindung wechselt ab mit der Passivität des Benzols und endlich mit der erneuten Aktivität der Viergliederverbindung. Benzol nimmt in dieser Reihe die Stellung ein, wie sie zum Beispiel die Halogenäthylidenverbindungen zwischen Mono- und Trihalogenverbindungen des Methans und Äthans, wie sie die Halogenvinylverbindungen zwischen Allylverbindungen und den unsymmetrischen Dihalogenderivaten des Äthylens einnehmen.

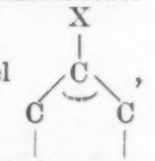
Aktivität — Passivität — Aktivität.

Diese Tatsachen lassen sich durch keine der gegenwärtig vorhandenen Theorien aromatischer Verbindungen erklären.

Bei der Hydrierung des Benzols werden die Doppelbindungen durch einfache ersetzt, ihr gegenseitiger Einfluß sinkt, und die aromatischen Eigenschaften verschwinden.

Ebenso leicht gestattet die von mir in Vorschlag gebrachte Art der Anschauung die Eigenschaften der Verbindungen mit

---

[1]) Die Winkelberechnung zur Erklärung des Charakters der chemischen Verbindungen ist von v. Baeyer in seiner bekannten Spannungstheorie, sowie in der Abhandlung über die Eigenschaften der Orthodicarbonsäuren verschiedener Ringe [Ann. Chem. 258, 178 (1890)] angewandt worden. Andere Winkelberechnungen habe ich zur Erklärung der ungleichen Aktivität der Alkohol- und Ketonfunktionen verschiedener Polymethylenverbindungen ausgeführt. Je größer der Winkel  , desto näher rücken die Gruppen zur Funktion X heran und desto geringer wird deren Aktivität. Deshalb sinkt die Aktivität vom 4-Gliederring zu den komplizierteren Ringen. Indem wir die Berechnungen, die durch Messungen der Geschwindigkeiten bei Keton und Alkoholreaktionen sich betätigen [Ann. Chem. 341, 161 (1905); dies. Journ. [2] 75, 64 (1907), mit denjenigen, welche für die Doppelbindungen in Ringverbindungen in dieser Abhandlung durchgeführt werden, vergleichen, bemerken wir ihren Parallelismus. Diese Tatsache gibt mir einige Gewißheit, daß die von mir herausgearbeiteten Grundsätze nicht ganz unbegründet sind.

kondensierten Kernen, den Unterschied in ihrem Verhalten von dem der entsprechenden einkernigen und das Verschwinden dieses Unterschiedes bei Additionsreaktionen zu begreifen.

Wir sehen somit, daß die aromatischen Verbindungen ein inertes System bilden, das inmitten der Ringe mit vier und acht Gliedern, die mit größerer Aktivität ausgestattet sind, steht. Deshalb bewirkt das Anwachsen des Einflusses der Doppelbindung in einem aromatischen Molekül eine Annäherung seiner Eigenschaften an die des Cyclobutadiens — aktiviert es. Im Naphthalin steht nach der Formel von Erlenmeyer die gemeinschaftliche Doppelbindung nicht nur der rechten, sondern auch der linken Hälfte nahe. Hier macht sich an den α-Stellen ein besonders starker gegenseitiger Einfluß der Doppelbindungen bemerkbar, und daher — Aktivität. Die Hydrierung der einen Hälfte vermindert diesen Einfluß und läßt die andere Hälfte den aromatischen Verbindungen gleich werden — es verschwinden die Eigentümlichkeiten des Naphthalins.

Von diesem Standpunkte aus kann man auch die heterocyclischen Verbindungen betrachten.

Der Vorzug der Anschauungsart, die durchzuführen ich mich bemühe, besteht darin, daß sie mit Hilfe einer Regel periodischen Charakters über die Veränderung der Eigenschaften bei Anhäufung und Annäherung große Klassen organischer und anorganischer Derivate umfaßt und verbindet.

Odessa, Chemisches Technikum; Organ. Laboratorium.

Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.

Chinazolone aus acylierten o-Aminobenzhydraziden.

Von

Gustav Heller.

(Nach Versuchen von **Ernst Göring, Johannes Kloss** und **Willi Köhler.**)

(Eingegangen am 2. Juli 1925.)

Die Bildung von Chinazolonen aus o-Acylaminobenzoesäureamid erfolgt leicht durch Erhitzen der Substanz unter Wasser-

abspaltung.[1]) Als dann versucht wurde, wie die Ringbildung bei acylierten o-Aminobenzhydraziden vor sich ging, zeigte sich, daß ebenfalls Chinazolone entstanden. Zunächst wurde gefunden, daß bei dem Versuche, aus o-Acetaminobenzoesäureester und Hydrazinhydrat Acetaminobenzoesäurehydrazid darzustellen, nicht dieses, sondern sofort das Kondensationsprodukt 2-Methyl-3-amino-4-chinazolon resultierte, dessen Formel[2])

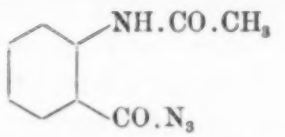
I. II.

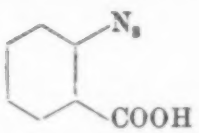
durch die Bildung aus Acetanthranil und Hydrazinhydrat feststeht. Es gelingt aber, in das o-Aminobenzhydrazid eine Acetylgruppe einzuführen, wenn man in Essigester bei 50° Essigsäureanhydrid einwirken läßt; da diese Acylverbindung

[1]) Dies. Journ. [2] **31**, 125 (1885); **36**, 143 (1887).

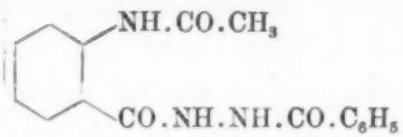
[2]) Ber. **48**, 1191 (1915).

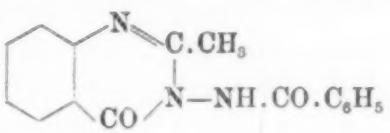
bei der Kondensation dasselbe 2-Methyl-3-amino-4-chinazolon ergibt, mußte zunächst gefolgert werden, daß sie der Formel I entspräche, also das Acetyl in die Aminogruppe eingetreten sei. Mit dieser Auffassung schien auch das Verhalten der Substanz gegen salpetrige Säure in Einklang zu stehen. Die erhaltene Verbindung zeigte die Bruttoformel des unter den Umständen erwarteten o-Acetaminobenzazids III, wobei aller-

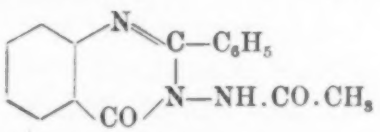
III. 

IV. 

dings auffällig war, daß die Substanz beim Erhitzen mit Alkali in Azidobenzoesäure IV überging, doch sind derartige Umformungen schon beobachtet worden.[1]) Als nun in die Acetylverbindung durch Einwirkung von Benzoylchlorid in Pyridin noch eine Benzoylgruppe eingeführt wurde, ergab sich, daß aus der erhaltenen Verbindung, die als o-Acetylaminobenzoesäurebenzoylhydrazid V aufzufassen war, nicht das erwartete 2-Methyl-3-benzoylamino-4-chinazolon VI, sondern das isomere

V. 

VI. 

VII. 

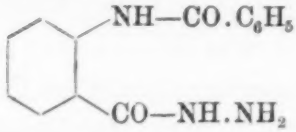
2-Phenyl-3-acetamino-4-chinazolon VII entstand. Der Konstitutionsbeweis wurde sowohl durch Abspaltung der Acylgruppe und Identifizieren des erhaltenen 2-Phenyl-3-amino-4-chinazolons mit der früher beschriebenen Verbindung[2]) erbracht als auch durch Acetylieren letzterer Substanz. War demnach die Konstitution der Verbindung V richtig, so mußte bei dem Ringschluß ein Austausch der Acylgruppen erfolgt sein.

Ganz analog verlief folgender Versuch. Als in das o-Aminobenzhydrazid eine Benzoylgruppe eingeführt wurde, entstand bei der Kondensation 2-Phenyl-3-amino-4-chinazolon,

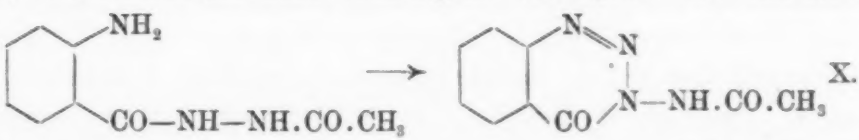
---

[1]) Ber. **34**, 1313 (1901); **36**, 831 (1903).
[2]) Ber. **48**, 1191 (1905).

so daß ersterer Verbindung die Formel VIII zugeschrieben wurde. Als dann weiter Acetyl eintrat, ergab sich, daß bei

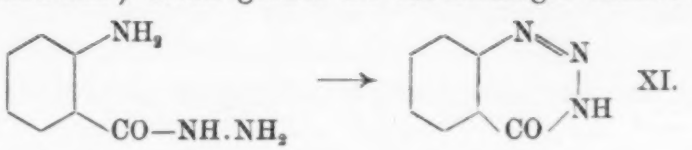
VIII. 

der Wasserabspaltung durch Erhitzen nicht 2-Phenyl-3-acetamino-4-chinazolon VII, sondern 2-Methyl-3-benzoylamino-4-chinazolon VI entstand. Hier wäre also wieder ein Acylaustausch beim Ringschluß anzunehmen. Da somit eine neue Art von Wanderung vorzuliegen schien, wurde zunächst der Geltungsbereich dieser Art der Kondensation näher untersucht und es ergab sich, daß beim Ersatz des Benzoylrestes durch den m-Nitrobenzoylrest kein Unterschied in den Umsetzungen eintritt. Sowohl wenn man in das Acetylaminobenzoylhydrazid den genannten Rest einsetzte, als auch diesen zuerst in o-Aminobenzoylhydrazid einführte und nachher acetylierte, erfolgte bei der Kondensation der beiden Substanzen wieder Acylaustausch; dasselbe war der Fall, wenn zwei aromatische Acyle, Benzoyl und m-Nitrobenzoyl genommen wurden und wenn nur aliphatische, Acetyl und Propionyl verwandt wurden. Wir erinnerten uns nun, daß die vorhin erwähnte Bildung eines Azides III, welche auch bei allen anderen einfach acylierten o-Aminobenzhydraziden erfolgte, noch in folgender Weise erklärt werden könnte. Nimmt man an, daß der Acetylrest nicht in die Amino, sondern in die Hydrazinogruppe eingetreten ist, so könnte eine Triazinbildung erfolgt sein, wofür verschiedene Analogien vorliegen. So entsteht

IX. 

X.

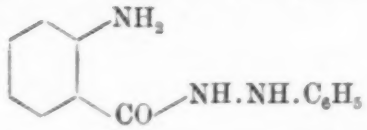
nach Thode aus o-Aminobenzhydrazid und salpetriger Säure Benzazimid XI.[1]) Noch größer ist die Analogie beim o-Amino-

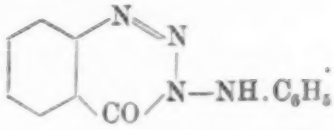


XI.

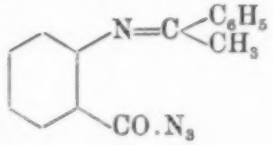
[1]) Dies. Journ. [2] 69, 102 (1904).

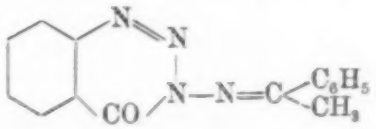
benzoylphenylhydrazin, welches nach König und Reissert[1]) bei der Einwirkung von salpetriger Säure das Phenyltriazinderivat XIII neben Phenylisindazolon lieferte.

XII. 

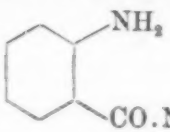
XIII. 

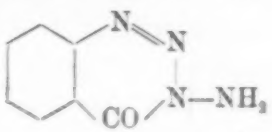
Die Klärung der Verhältnisse ergab sich aus folgenden Versuchen. Es wurde das schon von Thode dargestellte Einwirkungsprodukt von Acetophenon auf o-Aminobenzhydrazid untersucht. Je nachdem das Keton in die Hydrazin- oder Aminogruppe eingetreten war, mußte bei der Einwirkung von salpetriger Säure entweder das Azid XIV oder das Triazin XV

XIV. 

XV. 

entstanden sein. Der Acetophenonrest konnte durch Behandeln mit Säure bei niedriger Temperatur leicht abgespalten werden, so daß entweder XVI oder XVII entstehen mußte. Da diese

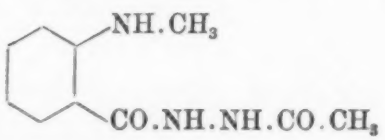
XVI. 

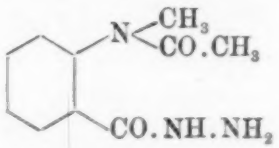
XVII. 

Verbindung durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid in die früher erhaltene Verbindung der angenommenen Formel III überging, so war damit der Zusammenhang mit den eingangs erwähnten Acylverbindungen hergestellt. Auch gab die Substanz beim Erhitzen mit verdünnter Natronlauge o-Azidobenzoesäure. Durch Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure bildete sich o-Phenylenharnstoff, eine anomale Reaktion, die nicht geeignet war, Klarheit zu verschaffen. Überraschend gut glückte aber der Versuch, die Verbindung der Formel XVI oder XVII vorsichtig mit Zinkstaub und Essigsäure zu reduzieren; es wurde dabei Ammoniak abgespalten und Benzazimid XI erhalten. Damit ist dann die Formel XVII bewiesen und es folgt daraus, daß bei der Einwirkung von

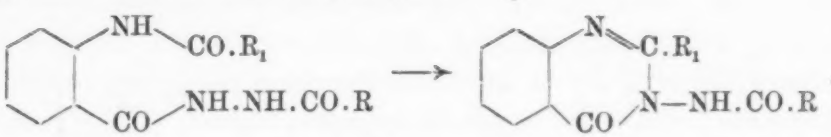
[1]) Ber. 32, 783, 792 (1899).

salpetriger Säure auf o-Aminobenzoesäurehydrazide keine Azide, sondern Derivate des 3-Aminobenzazimids entstehen. Hieraus folgt weiter, daß die Acylreste in den aus o-Aminobenzhydrazid erhaltenen Monoacylverbindungen nicht in der Amino-, sondern in der Hydrazinogruppe stehen (Typus IX und X) und es muß also eine Acylwanderung bei der Kondensation dieser Acylhydrazide zu den Acylaminochinazolonen erfolgen. — Diese Wanderung der Acetylgruppe läßt sich bei dem Hydrazid der Methylanthranilsäure nachweisen, welches bei niedriger Temperatur mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat XVIII gibt, welches ein öliges Nitrosamin liefert; acetyliert man aber bei höherer Temperatur, so tritt die Acetylgruppe in das Methylamin ein (XIX); diese Verbindung gibt ein grünes, krystalli-

XVIII. 

XIX. 

sierendes Nitrosoderivat, welches nicht weiter untersucht worden ist. — Damit wird die Annahme des Acylaustausches hinfällig und die getrennte Einführung zweier Acylgruppen in o-Aminobenzoesäurehydrazid erfolgt so, daß die erste Gruppe in den Hydrazinrest eintritt und die zweite in die Aminogruppe; letztere wird dann zur Bildung des Chinazolonringes nach folgendem Schema herangezogen:



Beschreibung der Versuche.

2-Methyl-3-amino-4-chinazolon (II) (Köhler).

3 g o-Acetaminobenzoesäureäthylester wurden mit 1,5 g 50 prozent. Hydrazinhydrat und etwas Alkohol auf dem Wasserbade unter Rückfluß einige Zeit erhitzt. Beim Abkühlen bildet sich ein Krystallbrei, welcher abgesogen und mit wenig Alkohol nachgewaschen wurde. Ausbeute 1 g = 66% der Theorie. Aus Benzol entstanden farblose Prismen vom Schmp. 150°.

0,149 g gaben 0,3396 g CO_2 und 0,0714 g H_2O.
0,0715 g „ 15,15 ccm N bei 24° und 749 mm.

Berechnet für $C_9H_9ON_3$:		Gefunden:
C	61,71	62,16 %
H	5,14	5,36 „
N	24,0	23,99 „ .

Die Substanz ist identisch mit dem von Bogert dargestellten 2-Methyl-3-amino-4-chinazolon.

o-Aminobenzacetylhydrazid (IX).

Man löst 3 g o-Aminobenzhydrazid in 25 ccm Essigester und gibt bei 50° eine Lösung von 2 g Essigsäureanhydrid in 10 ccm Essigester hinzu. Die beim Erkalten erhaltene Abscheidung bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol Würfel vom Schmp. 181°. Die Lösungen zeigen schwach blaurote Fluorescenz. Durch Erhitzen mit Alkali erfolgt Verseifung zu Anthranilsäure, welche durch Kupplung mit β-Naphthol nachgewiesen wurde.

0,1352 g gaben 0,2784 g CO_2 und 0,0701 g H_2O.
0,0614 g „ 11,8 ccm N bei 24° und 756 mm.

Berechnet für $C_9H_{11}O_2N_3$:		Gefunden:
C	55,95	56,16 %
H	5,69	5,8 „
N	21,75	21,97 „ .

Die Substanz löst sich in heißem Wasser und Essigester, schwerer in Benzol, Chloroform, sehr schwer in Ligroin. Beim Erhitzen der trockenen Verbindung auf 220° im Ölbade entsteht 2-Methyl-3-aminochinazolon, welches aus Benzol krystallisiert wurde. Letzteres bildete sich auch, als 0,2 g Aminobenzacetylhydrazid in 3 ccm Alkohol und einem Tropfen konzentrierter Salzsäure 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt wurde. Auf Zugabe des gleichen Volumens Wasser schied sich die Verbindung beim Durchrühren ab. Es muß also bei der Bildung der Substanz eine Wanderung der Acetylgruppe stattgefunden haben.

3-Acetaminobenzazimid (X).

Wird 1 g Aminobenzacetylhydrazid in der zehnfachen Menge verdünnter Salzsäure gelöst und mit Natriumnitrit bis

zum Auftreten freier salpetriger Säure versetzt, so scheiden sich nach einiger Zeit feine Nadeln ab. Sie zeigen den Schmelzpunkt 206° unter Zersetzung, der sich auch beim Umkrystallisieren aus Benzol nicht ändert. Ausbeute 0,5 g. Die Substanz ist kalt löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig, heiß in Benzol, Essigester, Wasser, sehr schwer in Ligroin.

0,2053 g gaben 0,4001 g CO_2 und 0,0771 g H_2O.
0,0405 g „ 9,6 ccm N bei 22° und 753 mm.

Berechnet für $C_9H_8O_2N_4$:		Gefunden:
C	52,94	53,15 %
H	3,92	4,2 „
N	27,45	27,17 „ .

Die Verbindung löst sich in Natronlauge und geht beim Erhitzen im Wasserbade unter Ammoniakentwicklung in o-Azidobenzoesäure über; man kühlt nach 20 Minuten ab, fällt mit Säure aus und krystallisiert aus Wasser um. Schmelzpunkt und Stickstoffgehalt erwiesen die Substanz als identisch mit der von E. Bamberger[1]) beschriebenen Verbindung.

2-Methyl-3-acetamino-4-chinazolon.

2 g o-Aminobenzhydrazid wurden mit 5 g Wasser versetzt und 3 g Essigsäureanhydrid hinzugegeben, nach eingetretener Lösung wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand aus Benzol krystallisiert. Die getrocknete Substanz schmolz bei 174° und entsprach den Angaben von Bogert[2]) über 2-Methyl-3-acetamino-4-chinazolon. Ausbeute 1 g.

0,0516 g gaben 8,55 ccm N bei 18° und 761 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{11}O_2N_3$:		Gefunden:
N	19,4	19,4 %.

o-Benzoylaminobenzoesäureacetylhydrazid.

0,5 g o-Aminobenzacetylhydrazid wurden in 4 ccm Pyridin durch gelindes Erwärmen in Lösung gebracht und unter guter Kühlung 0,4 g Benzoylchlorid zugegeben. Nach 3 Stunden wurde die Substanz mit verdünnter Salzsäure isoliert; die nach einiger Zeit krystallinisch erstarrende Verbindung (0,6 g = 80 %

[1]) Ber. **34**, 1335 (1901).
[2]) Chem. Zentralbl. **1909**, II, 1476.

der Theorie) wurde aus Alkohol umkrystallisiert, sie bildet feine Nadeln, welche bei 236° unter Aufschäumen schmelzen. Die Substanz löst sich leicht in Eisessig, Alkohol, warmem Aceton, Essigester, schwer in Ligroin, Chloroform, Benzol und Salzsäure.

0,1452 g gaben 0,3453 g CO_2 und 0,0675 g H_2O.
0,0500 g „ 6,15 ccm N bei 22° und 759 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{15}O_3N_3$:		Gefunden:
C	64,64	64,86 %
H	5,05	5,2 „
N	14,14	14,21 „ .

Durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure im Wasserbade bildete sich 2-Phenyl-3-aminochinazolon[1]), welches durch Vergleich und Mischschmelzpunkt erkannt wurde.

2-Phenyl-3-acetamino-4-chinazolon (VII).

1 g Benzoylaminobenzoesäureacetylhydrazid wurden im Ölbade so lange auf 250° erhitzt, bis die Blasenentwicklung aufgehört hatte. Die klare Schmelze wurde mit wenig Alkohol gelöst und die Substanz mit Wasser ausgeschieden; sie krystallisiert dann mit 1 Mol. Wasser in silberglänzenden, sechseckigen Blättchen (0,65 g). Die Verbindung wurde so nochmals umgelöst und dann aus Benzol krystallisiert. Schmp. 122°; ist im allgemeinen leicht löslich, außer in Ligroin.

0,0917 g gaben 11,35 ccm N bei 21° und 747 mm.
0,166 g verloren bei 105° 0,0098 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{13}O_2N_3 + H_2O$:		Gefunden:
N	14,14	14,12 %
H_2O	6,06	5,9 „ .

Durch Erhitzen mit Salzsäure im Wasserbade und Neutralisieren erhält man 2-Phenyl-3-amino-4-chinazolon. Zur weiteren Identifizierung wurde letztere, nach G. Heller[1]) dargestellte Verbindung mit Essigsäureanhydrid 10 Minuten im Wasserbade erhitzt und dann mit Wasser behandelt. Die aus Alkohol und Wasser krystallisierte Substanz erwies sich als identisch mit 2-Phenyl-3-acetamino-4-chinazolon.

---

[1]) Ber. 48, 1191 (1915).

o-Aminobenzbenzoylhydrazid.

7 g o-Aminobenzhydrazid wurden in 75 ccm Essigester heiß gelöst und bei 50—60° 7 g Benzoylchlorid in 20 ccm warmem Essigester allmählich zugegeben. Das Reaktionsprodukt scheidet sich als Chlorhydrat in Blättchen aus. Von der als Nebenprodukt entstehenden Dibenzoylverbindung trennt man durch Erwärmen mit Wasser und wenig Salzsäure, aus dem Filtrat wird der Monobenzoylkörper durch konzentrierte Salzsäure wieder ausgeschieden. Ausbeute 10 g Monobenzoylverbindung = 71% der Theorie und 1 g Dibenzoylverbindung. Bei niedriger Temperatur oder beim Arbeiten in Pyridin erhält man hauptsächlich Dibenzoylkörper. Die aus dem salzsauren Salz mit Ammoncarbonat in Freiheit gesetzte Verbindung ist leicht löslich in Natronlauge, Aceton, Alkohol, schwer in Chloroform, Benzol, Ligroin und krystallisiert aus Alkohol beim langsamen Abkühlen in Würfeln vom Schmp. 178°.

0,1351 g gaben 0,3279 g CO_2 und 0,065 g H_2O.
0,1372 g „ 18,85 ccm N bei 14° und 764 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{13}O_2N_3$:		Gefunden:
C	65,88	66,19 %
H	5,09	5,38 „
N	16,47	16,42 „ .

Die Substanz wird durch Erwärmen mit 85 proz. Schwefelsäure im Wasserbade zu Anthranilsäure abgebaut. Nach einstündigem Erhitzen der Verbindung auf 210—220° und Lösen in Alkohol erhält man Krystalle, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol sich als 2-Phenyl-3-amino-4-chinazolon erwiesen. Es ist also Wanderung der Benzoylgruppe eingetreten.

3-Benzoylaminobenzazimid.

Die Verbindung entsteht durch Diazotieren der Lösung des salzsauren Benzoylaminobenzhydrazids; die in guter Ausbeute abgeschiedene Substanz ist im allgemeinen leicht löslich, außer in Ligroin, und krystallisiert aus Essigester in farblosen Rhomboedern vom Schmp. 205—206° unter Zersetzung.

0,1773 g gaben 0,4115 g CO_2 und 0,0594 g H_2O.
0,0596 g „ 10,95 ccm N bei 16° und 741 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_2N_4$:		Gefunden:
C	63,15	63,3 %
H	3,75	3,75 „
N	21,05	21,15 „ .

Beim Erwärmen mit Alkali bildet sich o-Azidobenzoesäure.

o-Acetylaminobenzoesäurebenzoylhydrazid (V).

Das salzsaure Anthranilsäurebenzoylhydrazid nimmt in der zehnfachen Menge Wasser auf Zusatz von Essigsäureanhydrid Acetyl auf. Die Substanz krystallisiert aus wäßrigem Alkohol in rechteckigen Tafeln, die bei 108° sintern und bei 115° Wasser abgeben; ist im allgemeinen leicht löslich. Die Verbindung neigt sehr zur Kondensation und wurde deshalb nicht weiter getrocknet.

0,1904 g gaben 0,4244 g CO_2 und 0,0932 g H_2O.
0,0508 g „ 5,9 ccm N bei 21° und 755 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{15}O_3N_3 + H_2O$:		Gefunden:
C	60,95	60,79 %
H	5,39	5,47 „
N	13,33	13,39 „ .

2-Methyl-3-benzoylamino-4-chinazolon (VI).

Wird das Acetylaminobenzoesäurebenzoylhydrazid auf 180° bis zum klaren Schmelzen erhitzt, dann in Alkohol gelöst, so erfolgt auf Zugabe von heißem Wasser Krystallisation. Schmp. 182°. Die Substanz löst sich in Natronlauge, nicht in Säure und Ligroin, ist sonst leicht löslich. Dieselbe Verbindung bildet sich durch Erhitzen des Hydrazids mit verdünnter Salzsäure im Wasserbade.

0,0545 g gaben 7,1 ccm N bei 22° und 756 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{13}O_2N_3$:		Gefunden:
N	15,05	15,0 %.

Durch einstündiges Erhitzen mit 75 prozent. Schwefelsäure im Wasserbade wurde die Benzoylgruppe abgespalten. Nach Neutralisation der etwas verdünnten Flüssigkeit mit Natronlauge entstand ein Niederschlag, der aus Benzol in Nadeln vom Schmp. 149° krystallisierte und mit 2-Methyl-3-amino-4-chinazolon identisch war. Ferner wurde letztere Verbindung in Pyridin benzoyliert und die erhaltene Substanz in Natron-

lauge gelöst, mit Essigsäure wieder gefällt und aus Alkohol mit Wasser krystallisiert; sie war identisch mit 2-Methyl-3-benzoylamino-4-chinazolon.

o-Benzoylaminobenzoesäurebenzoylhydrazid.

Die als Nebenprodukt bei der Herstellung der Monobenzoylverbindung gewonnene Dibenzoylverbindung wurde beim Benzoylieren in Pyridin in guter Ausbeute erhalten. Man zieht das Rohprodukt zweckmäßig zunächst mehrmals mit wenig heißem Alkohol aus und löst dann in viel heißem Alkohol, worauf die Substanz beim Erkalten in langen Nadeln oder sechseckigen Blättchen krystallisiert; sie schmilzt bei 239° unter Aufschäumen. Die Substanz ist in Alkali, aber nicht in Säuren löslich, ebenso in heißem Aceton, schwerer in Chloroform, sehr schwer in Äther, Benzol und Ligroin.

0,0700 g gaben 0,1794 g CO_2 und 0,0306 g H_2O.
0,0512 g „ 5,1 ccm N bei 17° und 764 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{17}O_3N_3$:		Gefunden:
C	70,1	69,9 %
H	4,7	4,9 „
N	11,68	11,78 „ .

In der alkoholischen Mutterlauge findet sich eine Substanz, die bei 205° ohne Aufschäumen schmolz. Durch Erhitzen der Dibenzoylverbindung mit 85 prozent. Schwefelsäure im Wasserbade bildet sich in der Hauptsache Benzoylanthranilsäure und durch einstündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid unter Rückfluß entsteht Benzoylanthranil.

2-Phenyl-3-benzoylamino-4-chinazolon.

Wird Benzoylaminobenzoesäurebenzoylhydrazid $^1/_2$ Stunde im Ölbade auf 250° erhitzt, bis die Blasenentwicklung beendigt ist, und die Schmelze in heißem Alkohol gelöst, so scheiden sich beim Abkühlen feine Nadeln vom Schmp. 202° ab. Ausbeute fast quantitativ. Die Substanz ist löslich in Natronlauge, Eisessig, heißem Essigester und Chloroform, schwer in Ligroin.

0,1295 g gaben 13,65 ccm N bei 16° und 756 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{15}O_2N_3$:		Gefunden:
N	12,31	12,38 %.

Zur Spaltung erhitzt man 0,5 g Chinazolon mit der sechsfachen Menge 85 prozent. Schwefelsäure einige Zeit auf 200° und verdünnt mit 8 ccm Wasser. Der ausgeschiedene Brei von Benzoesäure und schwefelsaurer Base wurde in heißem Wasser gelöst und mit Soda versetzt. Die erhaltenen Flocken erwiesen sich nach dem Umkrystallisieren aus Benzol als 2-Phenyl-3-amino-4-chinazolon vom Schmp. 179°. Umgekehrt konnte durch Benzoylieren des nach G. Heller dargestellten 2-Phenyl-3-amino-4-chinazolons in Benzol und Pyridin, wobei nach einstündigem Stehen das Benzol verdampft, der Rückstand mit Natronlauge verrührt, filtriert und das Reaktionsprodukt mit Essigsäure gefällt und aus Alkohol krystallisiert wurde, 2-Phenyl-3-benzoylamino-4-chinazolon erhalten werden.

Die folgenden kurz beschriebenen Substanzen sind alle analysiert worden (Göring).

o-(m-Nitrobenzoyl)aminobenzoesäureacetylhydrazid (Typus V) aus Aminobenzoesäureacetylhydrazid mit m-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin erhalten, bildet aus Alkohol Nadeln vom Schmp. 205° unter Aufschäumen.

2-(m-Nitrophenyl)-3-acetamino-4-chinazolon durch Schmelzen der vorigen Verbindung gewonnen, krystallisiert aus verdünntem Alkohol in Nadelbüscheln, enthält 1 Mol. Wasser und schmilzt getrocknet bei 183°.

2-m-Nitrophenyl-3-amino-4-chinazolon durch Erhitzen der Acetylverbindung mit Salzsäure gebildet, krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 222°. Die Verbindung wird auch durch zweistündiges Erhitzen des Hydrazids mit verdünnter Salzsäure im Wasserbade auf 75° erhalten.

o-Aminobenzoesäure-(m-nitrophenyl)hydrazid (Typus IX) wird gewonnen, wenn man die Essigesterlösung des o-Aminobenzhydrazids unter Eiskühlung tropfenweise mit m-Nitrobenzoylchlorid in Essigester versetzt; man unterbricht zweckmäßig, wenn $^2/_3$ der berechneten Menge Acylchlorid zugegeben ist. Die filtrierte Essigesterlösung wird verdampft, in verdünnter Salzsäure aufgenommen und mit Ammoniumcarbonat gefällt. Blättchen aus Alkohol vom Schmp. 192°.

(m-Nitrobenzoyl)aminobenzoesäure-(m-nitrophenyl)hydrazid bildet sich bei anderen Acylierungsmethoden als Hauptprodukt,

krystallisiert aus Eisessig in schwach gelben Nadeln vom Schmp. 217°.

3-(m-Nitrobenzoyl)aminobenzazimid, bei der Diazotierung des Hydrazids erhalten, krystallisiert aus Toluol in vierseitigen Prismen, die bei 185° unter Zersetzung schmelzen.

o-Acetylaminobenzoesäure-(m-nitrophenyl)hydrazid wird durch Schütteln der wäßrigen Lösung des salzsauren Hydrazids mit Essigsäureanhydrid gewonnen. Aus Toluol erhält man fächerförmige Nadeln, die bei 167° aufschäumen und später den Schmelzpunkt des Kondensationsproduktes 228° zeigen.

2-Methyl-3-(m-nitrobenzoyl)amino-4-chinazolon entsteht durch Erhitzen der vorigen Verbindung auf 240°; aus Chloroform scheiden sich Würfel, aus Benzol Blättchen ab vom Schmp. 231°. Durch $^1/_2$ stündiges Erhitzen mit 75 prozent. Schwefelsäure auf 180° wird die Nitrobenzoylgruppe abgespalten. Aus der sauren Lösung fällt nach dem Neutralisieren 2-Methyl-3-aminochinazolon aus.

(m-Nitrobenzoylamino)benzoesäurebenzoylhydrazid aus dem Aminobenzoesäurebenzoylhydrazid in Pyridin mit m-Nitrobenzoylchlorid bei niedriger Temperatur entstehend, krystallisiert aus Benzol in Nadeln vom Zersetzungspunkt 217°.

2-(m-Nitrophenyl)-3-benzoylaminochinazolon wird durch Erhitzen der vorigen Substanz auf 220° gewonnen, scheidet sich aus Alkohol in Nädelchen vom Schmp. 221° ab. Durch halbstündiges Erhitzen mit 75 prozent. Schwefelsäure auf 170° wurde die Benzoylgruppe abgespalten; das aus der schwefelsauren Lösung mit Natriumacetat gefällte Präparat wurde, wie vorhin, gereinigt.

Benzoylaminobenzoesäure-(m-nitrophenyl)hydrazid wurde in Pyridin mit Benzoylchlorid aus der Monoacylverbindung erhalten; die sehr schwer lösliche Substanz krystallisiert aus Pyridin nach Zugabe von Wasser und schmilzt bei 236° unter Gasentwicklung.

2-Phenyl-3-(m-nitrobenzoyl)aminochinazolon bildet sich aus dem vorigen Hydrazid bei 260° und wird nach dem Umkrystallisieren aus Toluol in Stäbchen vom Schmp. 198° erhalten. Es entsteht auch aus 2-Phenyl-3-aminochinazolon durch Zusammenschmelzen mit m-Nitrobenzoylchlorid bei 200°. Die Nitrobenzoylgruppe läßt sich nur schwer abspalten.

Propionylaminobenzoesäureacetylhydrazid wird durch Erhitzen des Acetylhydrazids mit Propionsäureanhydrid auf dem Wasserbade gewonnen. Nadeln aus Essigester, die bei 160° unter Gasentwicklung schmelzen.

2-Äthyl-3-acetylaminochinazolon entsteht durch Kondensation der vorigen Substanz bei 170° und krystallisiert aus Benzol; Schmp. 135°. Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure wird 2-Äthyl-3-aminochinazolon vom Schmp. 123° erhalten (aus Benzol und Ligroin oder aus Wasser).

o-Aminobenzoesäurepropionylhydrazid bildet sich glatt auf Zugabe von 1 Mol. Propionsäureanhydrid zu der heißen Lösung von o-Aminobenzhydrazid in Benzol. Aus dem gleichen Lösungsmittel erhält man glänzende Nadeln mit bläulichem Schein und dem Schmp. 137°. Das Triazinderivat, aus Benzol krystallisiert, schmilzt bei 181°.

o-Acetylaminobenzoesäurepropionylhydrazid durch Zusammengeben des Propionylhydrazids mit $^1/_2$ Teil Essigsäureanhydrid erhalten, bildet vierseitige Prismen aus Essigester, die bei 167° aufschäumen.

2-Methyl-3-propionylaminochinazolon wird durch Schmelzen bei 170—180° erhalten; flache Nadeln aus Benzol vom Schmelzpunkt 170°. Durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure resultiert 2-Methyl-3-aminochinazolon.

Methylanthranilsäurehydrazid (Kloss).

Methylanthranilsäuremethylester wurde mit der doppelten Menge 50prozent. Hydrazinhydrat 2—3 Stunden rückfließend erhitzt, wobei die Flüssigkeit homogen wird und beim Erkalten erstarrt. Die abgepreßte und mit Wasser gewaschene Substanz wurde im Exsiccator getrocknet und aus Benzol krystallisiert. Das Hydrazid bildet lange Nadeln vom Schmp. 141—142°, welche im allgemeinen leicht löslich sind, auch in verdünnter Lauge, sehr schwer in Ligroin. Die Benzollösung fluoresciert blau; Ausbeute 70% der Theorie.

0,0535 g gaben 12,1 ccm N bei 23° und 751 mm.

Berechnet für $C_8H_{11}ON_3$:	Gefunden:
N 25,45	25,56%.

Methylanthranilsäurebenzoylhydrazid (Typus XVIII).

Durch Benzoylieren in Pyridin erhält man eine Dibenzoyl- neben einer Monobenzoylverbindung, erstere schmilzt bei 179 bis 180°; letztere findet sich in dem salzsauren Filtrat der Dibenzoylverbindung und wird durch Ammoncarbonat ausgeschieden. Die Substanz ist schwer löslich in Benzol und krystallisiert aus Alkohol. Schmp. 192°.

0,063 g gaben 8,65 ccm N bei 22° und 750 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{15}O_2N_3$:		Gefunden:
N	15,61	15,68 %.

Nach mehrstündigem Erhitzen der Verbindung auf 250° konnten aus verdünntem Alkohol in geringer Menge Nadeln isoliert werden, welche kein Methylanthranilsäurehydrazid waren und vielleicht durch Wanderung der Benzoylgruppe an den Methylaminrest entstanden waren.

Methylanthranilsäureacetylhydrazid (XVIII).

Läßt man 1 g Methylanthranilsäurehydrazid mit 4 g Essigsäureanhydrid einige Minuten stehen, so scheidet sich ein farbloser Krystallbrei ab. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, verdünnter Salzsäure und krystallisiert aus Benzol. Schmelzpunkt 152°.

0,070 g gaben 12,45 ccm N bei 22° und 751 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{15}O_2N_3$:		Gefunden:
N	20,29	20,34 %.

Beim Versetzen der Lösung in verdünnter Salzsäure mit Natriumnitrit erhält man ein öliges Nitrosamin, welches die Liebermannsche Reaktion zeigt.

Methylacetylanthranilsäurehydrazid (XIX).

Die Verbindung entstand, aber nicht regelmäßig, bei einstündigem Erhitzen von 1 g Methylanthranilsäurehydrazid mit 6 g Essigsäureanhydrid und einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade. Man isoliert durch Zugabe des dreifachen Volumens Wasser zur erkalteten Flüssigkeit und saugt den entstehenden Krystallbrei ab. Die Substanz löst sich leicht in Alkohol und verdünnter Säure, schwer

in Benzol und Ligroin, krystallisiert aus Alkohol. Der Schmelzpunkt liegt bei 234—235°. Ausbeute 0,7 g.

0,067 g gaben 11,65 ccm N bei 23° und 760 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2N_3$:	Gefunden:
N 20,29	20,05 %.

Die salzsaure Lösung gibt mit Natriumnitrit einen smaragdgrünen Niederschlag, der aus Eisessig krystallisiert und sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, allmählich zersetzt, völlig zwischen 250 und 260°; zeigt keine Liebermannsche Reaktion.

0,0532 g gaben 10,85 ccm N bei 22° und 744 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2N_4$:	Gefunden:
H 23,09	23,10 %.

3-Acetophenonaminobenzazimid (XV).

Acetophenonaminobenzhydrazid wurde nach Thode[1]) dargestellt. Der Schmelzpunkt des zweimal aus Alkohol unter Zusatz von wenig Acetophenon umkrystallisierten Präparates lag bei 174—175° statt 165°. 2 g der Verbindung wurden in 20 g Eisessig eingetragen und mit Natriumnitritlösung diazotiert. Es erfolgt Lösung, dann Ausscheidung der Substanz im krystallisierten Zustande; man gibt noch etwas Wasser hinzu und filtriert bald ab. Die Verbindung ist leicht löslich, schwer in Ligroin und krystallisiert aus Benzol und Ligroin in schwach gelb gefärbten Prismen vom Schmp. 168,5°.

0,0766 g gaben 13,85 ccm N bei 21° und 774 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{11}ON_4$:	Gefunden:
N 21,21	21,38 %.

o-Acetylaminobenzhydrazidacetophenon.

1 g Acetophenonaminobenzhydrazid wurde mit 1 Mol. Essigsäureanhydrid unter Kühlung versetzt. Die nach einiger Zeit gebildete Substanz wurde mit einem Gemisch von Benzol und Alkohol durchgerührt und abfiltriert. Die Verbindung ist leicht löslich in Eisessig und Chloroform, schwer in Alkohol, Benzol, Aceton, Ligroin, löst sich langsam in verdünnter Säure unter Acetophenonabspaltung. Aus Aceton erhält man kleine Krystalle, die bei 202—203° unter Aufschäumen schmelzen;

[1]) Dies. Journ. [2] **69**, 99 (1904).

bei zu langsamem Erhitzen wird der Schmelzpunkt infolge Kondensation unscharf.

0,0754 g gaben 9,05 ccm N bei 22° und 771 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{17}O_2N_3$:		Gefunden:
N	14,24	14,25 %.

2-Methyl-3-acetophenonamino-4-chinazolon.

Man erhitzt 1 g Acetophenonacetylaminobenzhydrazid im Ölbade auf 200°, bis die Gasentwicklung aufgehört hat und krystallisiert die Schmelze aus Benzol um. Die Substanz ist in Aceton und Eisessig kalt löslich, leicht auch in warmem Alkohol, Benzol und Essigester. Schmp. 195°.

0,055 g gaben 7,15 ccm N bei 21° und 765 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{15}ON_3$:		Gefunden:
N	15,20	15,20 %.

Wird die Verbindung mit der vierfachen Menge konzentrierter Salzsäure geschüttelt, so wird Acetophenon abgespalten. Man äthert aus und stumpft mit Natriumacetat ab. Nach längerem Stehen scheiden sich farblose Nadeln ab, die sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol als 2-Methyl-3-amino-4-chinazolon erwiesen.

3-Aminobenzazimid[1]) (XVII).

1 g Acetophenonaminobenzazimid wurde mit 10 ccm einer etwa 18 prozent. Salzsäure verrührt, bis Lösung erfolgt und Acetophenon abgeschieden ist. Man nimmt mit Äther auf und versetzt mit konzentrierter Natriumacetatlösung, worauf sich die Verbindung abscheidet und bald krystallinisch wird. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man große graue Blätter, welche bei 152–153° unter schwacher Gasentwicklung schmelzen. Die Verbindung ist leicht löslich in Benzol und starken Säuren, schwer in verdünnten.

0,0408 g gaben 12,3 ccm N bei 20° und 746 mm.

Berechnet für $C_7H_6ON_4$:		Gefunden:
N	34,63	34,47 %.

Wird die Spaltung in der Wärme durch zweistündiges Erhitzen mit der zehnfachen Menge verdünnter Salzsäure durch-

[1]) Eine eingehendere Untersuchung der Substanz bleibt vorbehalten.

geführt, so scheiden sich neben Acetophenon farblose Krystalle ab, welche nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser bei 309° schmolzen und sich als o-Phenylenharnstoff erwiesen.

0,0503 g gaben 9,05 ccm N bei 22° und 761 mm.

Berechnet für $C_7H_6ON_2$:		Gefunden:
N	20,94	20,85 %.

Durch Erhitzen mit verdünnter Natronlauge im Wasserbade wird Aminobenzazimid ebenso wie seine Acetylverbindung in o-Azidobenzoesäure übergeführt.

0,5 g Aminobenzazimid wurden in Benzol gelöst, 0,25 g Essigsäureanhydrid zugesetzt und 10 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten schied sich die Substanz quantitativ in feinen Nadeln vom Schmp. 206° ab. Sie erwies sich als identisch mit der durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Anthranilsäureacetylhydrazid erhaltenen.

Überführung des 3-Aminobenzazimids in Benzazimid.

0,1 g Aminobenzazimid wurden in 1 g 75prozent. Essigsäure gelöst und so langsam mit Zinkstaub versetzt, daß nur schwache Erwärmung erfolgte. Abgeschiedenes Zinkacetat wird mit wenig Wasser in Lösung gebracht und nach gelindem Erwärmen filtriert. Es scheidet sich beim Stehen bald Benzazimid in guter Ausbeute rein ab und wird, falls nötig, noch aus Alkohol krystallisiert. Der Mischschmelzpunkt ergab die Identität.

Mitteilung aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt.

Über die Einwirkung von Cyankohlensäuremethylester auf Organomagnesiumverbindungen.

Von

H. Finger und **R. Gaul.**

(Eingegangen am 20. Juli 1925.)

Bei der Einwirkung von Cyankohlensäuremethylester auf Grignards Reagens läßt sich der Reaktionsverlauf nicht ohne weiteres voraussagen, es sind vielmehr verschiedene Möglichkeiten in Betracht zu ziehen, je nachdem, wie sich die beiden Gruppen des Esters, die fähig sind, mit Alkylmagnesiumhaloiden zu reagieren, diesem Reagens gegenüber verhalten. Reagieren beide, so ist die Bildung von Ketonalkoholen der allgemeinen Formel $R.CO.C(OH):R_2$ vorauszusehen; reagiert dagegen nur eine von ihnen, so würde beim Angriff auf die Carbmethoxylgruppe ein Ketoncyanhydrin, $CN.C(OH):R_2$, bei Reaktion der Cyangruppe ein Ketiminosäure- bzw. Ketosäureester zu erwarten sein. Ein dem letzteren Fall entsprechendes Verhalten zeigt der schon von Blaise untersuchte Cyanessigester.[1]) Blaise erhielt aus ihm mit Äthylmagnesiumjodid Propionylessigester.

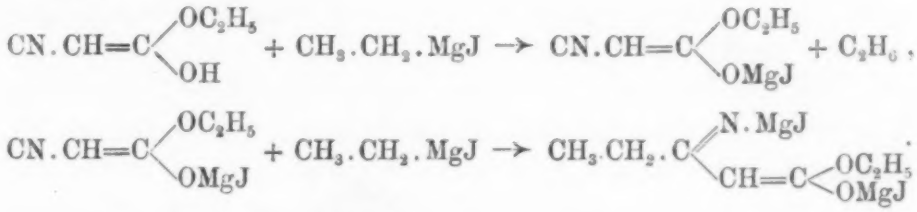
Eine Wiederholung dieses Versuches führte zu demselben Ergebnis. Nach Blaise verläuft die Einwirkung des Grignardschen Reagenzes in zwei Stufen:

$$CH_3.CH_2.MgJ + CN.CH_2.CO.OC_2H_5 \rightarrow CN.CH\begin{matrix}\diagup MgJ \\ \diagdown CO.OC_2H_5\end{matrix} + C_2H_6,$$

$$CN.CH\begin{matrix}\diagup MgJ \\ \diagdown CO.OC_2H_5\end{matrix} + CH_3.CH_2.MgJ \rightarrow CH_3.CH_2.C\begin{matrix}\diagup N.MgJ \\ \diagdown CH\begin{matrix}\diagup MgJ \\ \diagdown CO.OC_2H_5\end{matrix}\end{matrix}.$$

[1]) Compt. rend. **132**, 978 (1901).

Eine andere Deutung wäre die, daß Cyanessigester zuerst in der Enolform reagiert und daß erst dann die Nitrilgruppe angegriffen wird:



Einen derartigen Übergang einer Esterform in die Enolform nimmt auch Hepworth[1]) bei Einwirkung von Malonester auf Organomagnesiumverbindungen an.

Der Blaisesche Versuch wurde von uns auch in quantitativer Richtung untersucht, indem die Menge des in Freiheit gesetzten Äthans gemessen wurde. Die Gasausbeute betrug 92% der Theorie, die Reaktion verläuft also fast quantitativ.

Einige weitere Versuche mit Cyanessigester und Phenyl- bzw. α-Naphthylmagnesiumbromid sind noch nicht abgeschlossen.

Die nun folgenden Untersuchungen zeigen, daß Cyankohlensäuremethylester bei Anwendung von drei Mol Alkylmagnesiumhaloid auf ein Mol Ester in dem oben zuerst angedeuteten Sinn mit beiden angriffsfähigen Gruppen reagiert; es bildeten sich die erwähnten Ketonalkohole, allerdings waren die Ausbeuten in einzelnen Fällen wenig befriedigend. So wurde mit Methylmagnesiumjodid das von Schmidt und Austin[2]) schon dargestellte 2-Methylbutanol-2-on-3 nur in sehr geringen Mengen gewonnen. Glatter führte die Reaktion mit Äthylmagnesiumbromid zum 3-Äthylhexanol-3-on-4, das Blaise und Maire[3]) bereits beschrieben haben.

Bei Einwirkung des Esters auf Phenylmagnesiumbromid entstand nur zum Teil der Ketonalkohol Phenylbenzoin; der größere Teil des Cyankohlensäureesters bildete, analog dem Chlorkohlensäureester[4]), Triphenylcarbinol; es war also bei einem Teil des Esters die Cyangruppe abgespalten worden.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **115**, 1203 (1919).
[2]) Ber. **35**, 3724 (1907).
[3]) Compt. rend. **145**, 73 (1907); Ann. chim. phys. [8] **15**, 565.
[4]) Houben, Ber. **36**, 3087 (1903).

Da sich das Phenylbenzoin selbst nach monatelangen Bemühungen nicht in fester Form erhalten ließ, wurde es durch Reduktion zu Triphenylvinylalkohol nachgewiesen. Die große Krystallisationsträgheit des Phenylbenzoins wurde auch schon von Biltz[1]) beobachtet.

Mit α-Naphthylmagnesiumbromid reagiert Cyankohlensäureester in normaler Weise, doch führt die Zerlegung der zunächst entstehenden Additionsverbindung hier nicht bis zum Ketonalkohol — den man als Naphthylnaphthoin bezeichnen könnte —, sondern nur bis zum Ketimid, das mit dem aus den vorhandenen Brommagnesiumverbindungen durch das Ansäuern in Freiheit gesetzten Bromwasserstoff sofort ein schwer lösliches Bromhydrat bildet von der Formel:

$$\begin{array}{l} C_{10}H_7C{=}NH.HBr \\ \quad\quad | \\ \quad C(OH):(C_{10}H_7)_2 \end{array}$$

Der entsprechende Ketonalkohol konnte aus dem Ketimid nicht erhalten werden; bei dem Versuch, die Imidogruppe durch Behandeln mit Säuren abzuspalten, tritt anscheinend ein Zerfall des Moleküls ein. Diese Haftfestigkeit der Imidogruppe ist auffallend, denn im allgemeinen sind derartige Ketimide leicht verseifbar. Eine sterische Beeinflussung durch die drei Naphthylgruppen scheint als Grund für dieses Verhalten nicht ausgeschlossen.

Aus dem Ketimidbromhydrat entsteht durch Alkalien das Hydrat des freien Ketimids. Aus diesem lassen sich leicht verschiedene Salze darstellen. Beim Erhitzen zersetzt sich das Hydrat unter Abspaltung von Wasser und Ammoniak. Erhitzt man dagegen im Ammoniakstrom, so gelingt es, nur das Wasser zu entfernen und so die freie Ketimidbase zu gewinnen.

Beschreibung der Versuche.

Der zu diesen Versuchen verwandte Cyankohlensäuremethylester wurde uns in dankenswerter Weise von der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt a. M. zur Verfügung gestellt.

[1]) Ber. 32, 655 (1899).

Die Zugabe des in Äther gelösten Cyankohlensäuremethylesters zur ätherischen Lösung des durch Abgießen von etwa ungelöstem Magnesium getrennten Grignardschen Reagenzes geschah unter gutem Umschütteln und starker Kühlung mit Eiswasser. Die Reaktion erfolgte unter lebhaftem Zischen und beträchtlicher Wärmeentwicklung. Es war deutlich zu beobachten, daß sie nach Zufügen von einem Mol Ester zu drei Mol des Grignardschen Reagenzes beendet war. Es empfiehlt sich, im allgemeinen mit nicht mehr als $^1/_{10}$ Mol des Esters zu arbeiten. Die ausgeschiedenen Additionsverbindungen wurden in bekannter Weise zunächst durch Zugeben von Eisstückchen, dann mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt.

Einwirkung von Cyankohlensäureester auf Methylmagnesiumjodid.

Zur Gewinnung des bei dieser Reaktion entstehenden Methylbutanolons wurde nach der Zerlegung der Additionsverbindung die Lösung alkalisch gemacht, um das in geringer Menge in Freiheit gesetzte Jod zu binden, dann mit Kochsalz bis zur Sättigung versetzt und der Ketonalkohol mit Wasserdampf übergetrieben. Das mit Pottasche gesättigte Destillat wurde ausgeäthert. Nach Verdampfen des mit Natriumsulfat getrockneten Äthers blieb das Methylbutanolon als braune Flüssigkeit zurück, von der erst nach mehreren Versuchen so viel erhalten wurde, daß destilliert werden konnte. Bei 140—142° ging die Verbindung als farbloses, campherartig riechendes Öl über. Schmidt und Austin geben als Siedepunkt 141—142° an.

Einwirkung von Cyankohlensäureester auf Äthylmagnesiumbromid.

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches gestaltete sich hier ähnlich wie bei dem Methylbutanolon. Nach dem Ansäuern wurde das Äthylhexanolon mit Wasserdampf überdestilliert; seine Unlöslichkeit in Wasser macht ein Aussalzen hier überflüssig. Dem Destillat wurde der Ketonalkohol durch Äther entzogen. Letzterer hinterließ nach dem Verdampfen eine ölige Flüssigkeit von campherartigem Geruch. Durch Vakuumdestillation wurde ein Öl erhalten, dessen Siedepunkt

in Übereinstimmung mit den Angaben von Blaise und Maire unter 11 mm Druck bei 68—70° gefunden wurde. Die Ausbeute betrug 58%.

Einwirkung von Cyankohlensäureester auf Phenylmagnesiumbromid.

Das bei Darstellung des Phenylmagnesiumbromids stets in kleiner Menge sich bildende Diphenyl wurde nach Zerlegung der Additionsverbindung durch Wasserdampfdestillation entfernt. Der durch Ausäthern des Destillationsrückstandes erhaltene Körper bildete eine zähe, sirupartige, braune Masse, die allen Bemühungen, sie in fester Form zu gewinnen, widerstand. Krystallisationsversuche mit den verschiedensten Lösungsmitteln, Behandeln mit Säuren oder Alkalien, selbst eine Hochvakuumdestillation zeitigten kein Ergebnis.

Da die unmittelbare Abscheidung des Phenylbenzoins somit nicht gelang, mußte der Nachweis dieses Körpers durch Überführung in ein bekanntes Derivat versucht werden. In der Tat führte auch die Reduktion zu einem Erfolg. In einem Falle wurde mit Zinkstaub und Eisessig gearbeitet, bei einem zweiten Versuch nach Semmler[1]) mit Zinkstaub im Autoklaven reduziert. In beiden Fällen wurden die Reduktionsprodukte dem Reaktionsgemisch durch Äther entzogen. Nach Verdunsten des Äthers hinterblieb ein zunächst öliger, beim Erkalten aber fest werdender zäher, brauner Körper, der sich nach einer Vorreinigung durch Vakuumdestillation aus Methylalkohol in kleine farblose Nädelchen vom Schmp. 133° umwandeln ließ.

Von den beiden Reduktionsstufen des Phenylbenzoins, Triphenylglykol und Triphenylvinylalkohol, hat letzterer den Schmp. 135° (Biltz), kommt hier also allein in Betracht. Trotz mehrmaligen Umkrystallisierens veränderte sich der Schmelzpunkt des Reduktionsproduktes nicht mehr. Die Analysen zeigten keine hinreichend scharfen Werte. Der Beweis, daß dieser Körper trotzdem Triphenylvinylalkohol war, wurde dadurch erbracht, daß aus Benzil und Phenylmagnesiumbromid[2]) dargestelltes reines Phenylbenzoin der-

[1]) Ber. 27, 2520 (1894); 33, 776 (1900).
[2]) Acree, Ber. 37, 2758 (1904).

selben Reduktion unterworfen wurde.[1]) Das Produkt zeigte ebenfalls den Schmp. 133°. Eine Mischprobe der beiden Alkohole ergab keine Schmelzpunktserniedrigung.

Die Ausbeuten an Triphenylvinylalkohol, auf den sirupartigen Körper bezogen, waren recht gering, da die Reaktion in der Hauptsache zum Triphenylcarbinol geführt hatte. Dieses wurde wie folgt erhalten: Nach Zerlegung der Additionsverbindung wurde die Säure abgelassen und durch den Rückstand ein starker, überhitzter Wasserdampfstrom geleitet, bis etwa $2^1/_2 - 3$ Liter überdestilliert waren. Der auch jetzt noch sirupartige Rückstand wurde von der Flüssigkeit abgetrennt und sofort mit wenig kaltem Methylalkohol übergossen, wodurch der größte Teil des Triphenylcarbinols in feste Form gebracht wurde. Aus der Mutterlauge ließen sich durch mehrmalige fraktionierte Fällung mit Wasser weitere Anteile gewinnen. Der zum Schluß verbleibende zähe Rückstand ergab nach der Reduktion wieder Triphenylvinylalkohol. Auf 11 Teile Triphenylcarbinol wurden 9 Teile Triphenylvinylalkohol erhalten. Die Ausbeute an sirupartigem Körper betrug rund 50%.

Einwirkung von Cyankohlensäureester auf α-Naphthylmagnesiumbromid.

Beim Ansäuern der Additionsverbindung schied sich das Bromhydrat des Ketimids sofort als ätherunlöslicher Körper ab. Durch Lösen in einem Gemisch von Eisessig und Nitrobenzol und Ausfällen mit Äther gelang es, stäbchenförmige, kleine, gelbe Krystalle zu erhalten, die bei 205—210°, unter Zersetzung schmolzen. Die Ausbeute betrug etwas über 50%. Das Brom ließ sich in alkoholischer Lösung mit Silbernitrat als Bromsilber fällen, war also in jonisierbarer Form gebunden.

0,3648 g gaben 8,80 ccm N bei 17° und 758 mm.
0,1543 g „ 0,0548 g AgBr.

Berechnet für $C_{32}H_{24}ONBr$:		Gefunden:
N	2,70	2,78 %
Br	15,42	15,12 „ .

[1]) In der Literatur finden sich verschiedene andere Verfahren zur Reduktion des Phenylbenzoins.

Der Versuch, durch Hydrolyse zum Ketonalkohol zu gelangen, blieb ohne Erfolg. Wohl ließ sich durch Erhitzen mit konzentrierten Säuren der Stickstoff in Form von Ammoniak abspalten, doch waren die entstehenden Körper nicht krystallisierbar, sie bildeten vielmehr braune, amorphe Massen.

Das Bromhydrat wurde nun in der Wärme in Alkohol gelöst und nach dem Filtrieren mit einem Überschuß mäßig konzentrierter Kalilauge versetzt. Sofort schied sich ein weißer, bromfreier Körper ab, der aus Methylalkohol in kleinen farblosen Nädelchen krystallisierte, die bei 135—138° unter Zersetzung schmolzen.

Die so erhaltene Verbindung wurde zunächst als die freie Ketimidbase angesehen. Mit Säuren bildet sie leicht verschiedene Salze, die allgemein durch Versetzen der Ätherlösung der Base mit der in Äther gelösten Säure dargestellt wurden. Das Chlorhydrat gewinnt man am besten durch Einleiten von Salzsäuregas. Diese Salze sind löslich in Alkohol, Aceton, Nitrobenzol, Eisessig, unlöslich in Äther und Kohlenwasserstoffen. Sie wurden umkrystallisiert durch Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Äther; beim Schmelzen zersetzen sie sich.

Das Chlorhydrat bildet hellgelbe, kugelige Krystalldrusen vom Schmp. 185—190°.

0,3589 g gaben 10,25 ccm N bei 16° und 758 mm.

Berechnet für $C_{32}H_{24}ONCl$:		Gefunden:
N	2,96	3,3 %.

In ähnlichen, gelben Aggregaten krystallisiert das Nitrat, es schmilzt bei 135—136°.

0,1209 g gaben 6,25 ccm N bei 16° und 758 mm.

Berechnet für $C_{32}H_{24}O_4N_2$:		Gefunden:
N	5,60	5,98 %.

Das Pikrat wird in leuchtend gelben Nädelchen erhalten, die bei 165—166° schmelzen.

0,1304 g gaben 9,50 ccm N bei 17° und 754 mm.

Berechnet für $C_{38}H_{26}O_8N_4$:		Gefunden:
N	8,41	8,34 %.

Die Analyse der aus den Salzen durch Behandeln mit Kalilauge dargestellten Ketimidbase ergab gegenüber den auf

die Formel $C_{32}H_{23}ON$ berechneten Werten Abweichungen von 2% und mehr. Es stellte sich heraus, daß die Base in Form eines Hydrates vorlag. Bei mäßigem Erhitzen spaltet sich zunächst Wasser ab, dann tritt Geruch nach Ammoniak auf, ein Vorgang, der zwar hauptsächlich erst bei höherer Temperatur eintritt, in geringem Maße aber auch schon bei 105 bis 110° in der Trockenpistole zu beobachten ist und die Gewinnung der wasserfreien Base auf diesem Weg unmöglich macht. Erst durch mehrstündiges Erhitzen des Chlor- oder Bromhydrats im Ammoniakstrom auf 110—120° gelang es, die freie Ketimidbase zu erhalten. Sie wird durch Lösen in Benzol von dem nebenbei entstehenden Ammoniumhaloid befreit. Aus der Benzollösung scheiden sich auf Zusatz von Petroläther kugelige Krystalldrusen aus, die bei 150—151° unter Zersetzung schmelzen. Mit Salzsäure geht die Base wieder in das Chlorhydrat über.

10,044 mg gaben 32,593 mg CO_2 und 5,079 mg H_2O.
12,820 mg „ 0,344 ccm N bei 19° und 744 mm.

Berechnet für $C_{32}H_{23}ON$:		Gefunden:
C	87,8	88,5 %
H	5,3	5,6 „
N	3,20	3,08 „

Versuche mit Cyankohlensäureester und einigen anderen Alkylmagnesiumhaloiden sind noch nicht abgeschlossen. Es ist beabsichtigt, die Untersuchungen auch noch auf andere Cyancarbonsäureester und auf Acylcyanide auszudehnen.

Mitteilung aus dem Chemischen Staatsinstitut Hamburg, Universität.

Qualitativer Nachweis des Sauerstoffs.

Ein Beitrag zur Prüfstreifenmethodik.

Von

Hans Schmalfuß und **Hans Werner.**

(Eingegangen am 9. Juli 1925.)

Die guten Ergebnisse, die wir auf biochemischem Gebiet mit der Prüfstreifenmethode[1]) erzielt hatten, ermunterten uns, diese Methode auch für andere Untersuchungen zu verwenden.

Für das Studium von Reaktionsvorgängen ist es häufig notwendig festzustellen, wann während der Reaktion Sauerstoff in einem Gasgemenge auftritt oder verschwindet. Bei anderen Reaktionen ist es nötig, sich fortlaufend zu vergewissern, daß auch geringste Spuren Sauerstoff abwesend sind. In all diesen Fällen wird man ungern das Gasgemenge oder Teile von ihm für die Analyse opfern wollen. Schon deshalb ist es wichtig, in Gegenwart anderer Gase auf Sauerstoff prüfen zu können, also ohne vorher die fremden Gase herauszuabsorbieren. Andererseits würde es auch Schwierigkeiten machen, die nach der Absorption übrig bleibenden Sauerstoffspuren in das Prüfgefäß überzuführen.

Von diesen Gesichtspunkten ausgehend, schufen wir zunächst die biochemische Methode mit Raupenblutprüfstreifen und l-β-[3,4-Dioxyphenyl]-α-aminopropionsäure.[1]) Sie gestattet es, in Gegenwart von N_2, N_2O, H_2, C_2H_2, CO_2 und CO auf Sauerstoff zu prüfen.

---

[1]) Ber. **56**, 1855 (1923); Umschau **28**, 96 (1924); Fermentforschung **8**, 1 ff., 86 ff., 116 ff. (1924).

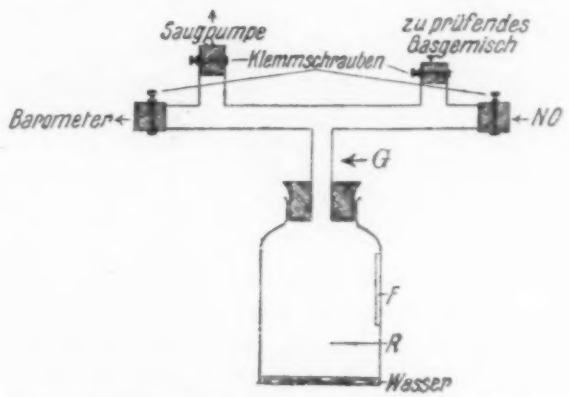
Dann folgte die Pyrogallol–Kalimethode[1]), die den qualitativen Nachweis von Sauerstoff auch bei Gegenwart basischen Gases gestattet. Sie ist noch viel empfindlicher als die Fermentmethode.

Um nun auch in einer Reihe saurer Gase während einer Reaktion das Auftreten, Verschwinden oder Abwesendsein von Sauerstoff erkennen zu können, benutzten wir die Eigenschaft des Stickoxyds, sich mit Sauerstoff zu verbinden.

Wir fanden, daß sich schon ungemein geringe Mengen Sauerstoffs mit Hilfe dieser Reaktion erkennen lassen. So wiesen wir 0,01 Vol.-% (0,02 ccm in 200 ccm) Sauerstoff schon in wenigen Sekunden nach.

SO_2, HCl, HBr, HCN, CO_2, $(CN)_2$ und natürlich auch NO stören den Nachweis des Sauerstoffs nicht.

Ausführung: Das nötige Stickoxyd wird dadurch gewonnen, daß man eine gesättigte Natriumnitritlösung in eine



konzentrierte salzsaure Lösung von Ferrosulfat eintropfen läßt.[2]) Das Gas wird in einem Gasometer über Pyrogallol–Kali (2,5 g Pyrogallol in 100 ccm Kalilauge, spez. Gew. 1,050) aufgefangen. Nach einstündigem, kräftigem Schütteln auf der Schüttelmaschine sind störende höhere Oxydationsstufen des Stickstoffs mit Sicherheit entfernt.

Auf den Boden des Reaktionsgefäßes *R* bringt man 1 ccm Wasser und an die Wand des schräg gehaltenen Glases einen Tropfen Diphenylaminschwefelsäure (1 g Diphenylamin wird in einem Gemisch von 75 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure

[1]) Ber. **58**, 71 (1925).

[2]) Thiele, Ann. Chem. **253**, 246 (1889).

mit 25 ccm Wasser gelöst). Mit Hilfe dieses Tropfens wird ein Stück Filtrierpapier *F* an die Gefäßwand geheftet.[1]) Das Wasser darf mit der Diphenylaminschwefelsäure nicht zusammenkommen. Dann wird das Gefäß mit einem Kautschukstopfen verschlossen, in dessen Bohrung ein Glasrohr *G* steckt. Nun evakuiert man bei einer Badtemperatur von 20—30°[2]) so lange, bis durch den sich bildenden Wasserdampf der Luftsauerstoff aus der Apparatur verdrängt ist. Dies dauert bei einem Gefäß von 250 ccm Inhalt und einem Enddruck von 12 mm etwa 2 Minuten. Dann läßt man etwas Stickoxyd in das Vakuum einströmen (etwa 400 mm Druckerhöhung). Das Papier darf sich nun in 2 Minuten nicht färben; dann läßt man das zu prüfende Gas in das Reaktionsgefäß ein. Jetzt färbt sich bei Gegenwart von Sauerstoff das mit Diphenylaminschwefelsäure getränkte (inzwischen schon etwas zerfressene) Stück Filtrierpapier tiefblau. Die Färbung wird um so schöner, je flotter man arbeitet.

Nach beendetem Versuch evakuiert man zweckmäßig die Apparatur sofort 2 Minuten lang, um sie zu entgiften.

Bei den weit über 100 ausgeführten Versuchen wurden wir von Herrn cand. rer. nat. K. Nossack auf das eifrigste unterstützt.

---

[1]) In manchen Fällen wird man statt der Diphenylaminschwefelsäure besser eine schwach essigsaure Lösung von α-Naphthylamin und Sulfanilsäure verwenden. Fresenius, Qualitative Analyse 431 (1919).

[2]) Hat man keine völlig gasdichten Schläuche, so empfiehlt es sich, die ganze Apparatur in einer Wanne unter Wasser aufzubauen.